



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta textilní



Vliv materiálu na filtrační a separační vlastnosti nanovláknenných membrán

Diplomová práce

Studijní program: N3106 – Textilní inženýrství
Studijní obor: 3106T018 – Netkané a nanovláknenné materiály
Autor práce: **Bc. Klára Masnicová**
Vedoucí práce: Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering



Effect of material on the filtration and separating properties of nanofibrous membranes

Master thesis

Study programme: N3106 – Textile Engineering
Study branch: 3106T018 – Nonwoven and Nanomaterials

Author: **Bc. Klára Masnicová**
Supervisor: Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.





Zadání diplomové práce

Vliv materiálu na filtrační a separační vlastnosti nanovláknenných membrán

Jméno a příjmení: **Bc. Klára Masnicová**
Osobní číslo: T17000037
Studijní program: N3106 Textilní inženýrství
Studijní obor: Netkané a nanovláknenné materiály
Zadávající katedra: Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů
Akademický rok: **2017/2018**

Zásady pro vypracování:

1. Studujte problematiku úpravy odpadních vod s důrazem na membránové čištění. Porovnejte výhody a nevýhody.
2. Vyhodnoťte dosavadní výsledky vývoje nanovláknenných membrán určených pro čištění odpadních vod. Zaměřte se na vztah mezi použitým materiálem a požadavky na filtr.
3. Připravte sérii vzorků nanovláknenných membrán z nanovláknenných vrstev PAN, PVDF nebo jejich kombinací.
4. Testujte mechanické, strukturní a filtrační vlastnosti vzorků membrán včetně simulace kapalinové filtrace reálné vody na přístroji LSD 115.
5. Zpracujte výsledky a vyhodnoťte vliv odlišného materiálu na filtrační a separační vlastnosti membrán.

Handwritten signature



Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:

dle potřeby dokumentace
40-60 dle potřeby
tištěná/elektronická



Seznam odborné literatury:

1. Bindzar, J.: Základy úpravy a čištění vod. VŠCHT Praha, 2009, ISBN 978-80-7080-729-3
2. Wakeman R. J., Tarleton E.S.: Filtration. Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, 1999, ISBN:1856173453.
3. Dohánios, M., Koller, J., Strnadová, N.: Čištění odpadních vod. VŠCHT Praha 2007, ISBN 978-80-7080-619-7

Vedoucí práce:


Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání práce:

20. února 2018

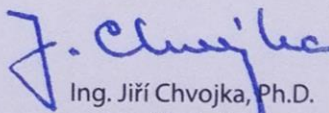
Předpokládaný termín odevzdání:

18. dubna 2019


Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka

V Liberci 20. února 2018




Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

8. 4. 2019

Bc. Klára Masnicová

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat panu Ing. Jakubovi Hružovi, PhD za odborné a inspirativní vedení diplomové práce, jeho připomínky a cenný čas. Tímto děkuji i pracovníkům CXI, z Pracoviště aplikace nanomateriálů, za jejich ochotu pomoc a poskytnuté rady.

Anotace

Předmětem této diplomové práce je vývoj polyakrylonitrilových (PAN) nanovláknenných membrán vhodných k použití v separaci aktivovaného kalu v čistírenském procesu. V rešeršní části jsou uvedeny teoretické základy filtrace a čištění odpadních vod. Teoretická část uvádí testovací metody a základní materiálové informace nutné k porozumění samotného experimentu. Experimentální část popisuje výrobu membrán a jejich testování. Je sledován vliv teploty lisování nanovláken, vliv plošné hmotnosti nanovláknenných vrstev a také typ povrchové úpravy, a to polyvinylidenfluoridem (PVDF) ve formě zátěru a nanovláknenné vrstvy. Hodnoceny jsou filtrační a mechanické vlastnosti membrán: efektivita filtrace a ustálená intenzita toku, velikost póru, povrchové napětí, prodyšnost a pevnost.

Klíčová slova

Membránová filtrace, nanovláknenné membrány, polyakrylonitril (PAN), odpadní voda, polyvinylidenfluorid (PVDF), membránové bioreaktory

Annotation

Subject of this diploma thesis is a development of polyacrylonitrile nanofibers membranes suitable for activated sludge separation in wastewater treatment process. The research section presents the fundamentals of filtration and wastewater treatment theory. In addition, the theoretical part presents test methods and basic material information necessary to understand the experiment itself. In the experimental part the production of membranes and their testing are described. Several factors are monitored in the experimental section, firstly the influence of lamination temperature of nanofiber layers and the surface weight influence, secondly the type of surface modification. The surface finish is performed in two ways: polyvinylidenfluorid (PVDF) coating and PVDF nanofibrous web. Filtering and mechanical properties of membranes like filtration efficiency, steady flow rate, pore size, surface tension, breathability and strength are evaluated.

Key Words

Membrane filtration, nanofiber membranes, polyacrylonitrile (PAN), waste water, polyvinylidene fluoride (PVDF), membrane bioreactors

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část.....	12
2.1	<i>Teorie filtrace.....</i>	12
2.1.1	Filtrační mechanismy.....	12
2.1.1.1	Povrchová filtrace.....	12
2.1.1.2	Hlubková filtrace	13
2.1.2	Filtrační vlastnosti.....	14
2.1.2.1	Efektivita	14
2.1.2.2	Tlakový spád.....	14
2.1.2.3	Životnost.....	15
2.1.2.4	Intenzita toku	15
2.1.2.5	Velikost pórů	16
2.2	<i>Čištění odpadních vod.....</i>	16
2.2.1	Odpadní voda.....	17
2.2.2	Čistírna odpadních vod	19
2.2.2.1	Mechanický stupeň čištění.....	20
2.2.2.2	Biologický stupeň čištění.....	20
2.3	<i>Membránová technologie.....</i>	23
2.3.1	Membrány a separační proces.....	23
2.3.2	Materiály a konstrukční řešení membrán.....	24
2.3.3	Umístění membrán v čistírenském procesu	27
2.3.4	Čištění membrán	28
2.3.5	Výhody a nevýhody membránových bioreaktorů	29
2.4	<i>Materiály a technologie</i>	30
2.4.1	Nanovlákná	30
2.4.1.1	Elektrostatické zvlákňování.....	30
2.4.1.2	Nanovlákná ve filtraci	32
2.4.2	Polyacrylonitril (PAN).....	32
2.4.3	Polyvinylidenfluorid (PVDF)	33
2.4.4	Polyethylentereftalát (PET)	33
2.4.5	Spunbond	34
2.4.6	Laminace.....	35
2.4.7	Povrstvování	35
2.5	<i>Testovací metody a zařízení</i>	36
2.5.1	Velikost póru.....	36
2.5.2	Prodyšnost.....	36
2.5.3	Pevnost.....	37
2.5.4	Simulace filtračního procesu.....	37

2.5.5	Zákal	37
2.5.6	Úhel smáčení.....	38
3	Experiment.....	40
3.1	<i>Volba výchozího materiálu.....</i>	<i>40</i>
3.2	<i>Výroba vzorků PAN filtračních membrán.....</i>	<i>42</i>
3.2.1	Příprava lisovaných membrán.....	42
3.2.2	Příprava membránových filtrů	43
3.3	<i>Měřené parametry a metody</i>	<i>45</i>
3.3.1	Velikost póru.....	45
3.3.2	Prodyšnost.....	46
3.3.3	Kontaktní úhel smáčení.....	47
3.3.4	Pevnost.....	47
3.3.5	Simulace filtračních vlastností.....	48
3.3.5.1	Příprava kalové vody	50
3.3.6	Zákal	50
3.4	<i>Výroba vzorků PAN filtračních membrán povrchově upravených PVDF.....</i>	<i>51</i>
3.5	<i>Výsledky</i>	<i>52</i>
3.5.1	Velikost pórů.....	52
3.5.2	Prodyšnost.....	54
3.5.3	Kontaktní úhel smáčení.....	55
3.5.4	Simulace filtračního procesu.....	55
3.5.4.1	Intenzita toku	56
3.5.4.2	Účinnost.....	58
3.5.5	Pevnost.....	59
3.5.6	Pevnost před a po simulaci filtračních vlastností.....	60
4	Závěr.....	62
5	Použité zdroje	64
6	Seznam zkratk.....	67
7	Seznam obrázků	68
8	Seznam tabulek.....	69
9	Seznam grafů	70
10	Přílohy	71

1 Úvod

Se stále zvyšující se spotřebou vody, vzrůstajícími nároky na její kvalitu a postupným ubýváním vodních zdrojů je kladen větší důraz na zefektivnění filtrace již použitých vod. Čistírenské procesy jsou ve většině čistírnách odpadních vod (dále ČOV) založeny na mechanicko-biologické technologii, která operuje s aktivovaným kalem, tedy s mikrobiální kulturou, jejímž substrátem je právě znečištění. Využívání dosazovacích nádrží jako konečné technologie v čistírenském procesu se ukazuje jako nedostačující, proto je v této oblasti stále na vzestupu membránová filtrace [10,13].

Membrány využívané v ČOV fungují na úrovni mikrofiltrace, kdy separují částice o velikosti 0,5-10 mikronů. Toto rozmezí bezpečně zachytí právě mikrobiální organismy aktivovaného kalu, které se z běžného čistírenského procesu bez membránové technologie dostávají v relativně velkém množství do vodních toků. Přítomnost mikroorganismů v přečištěné vodě z konvenční čistírny brání okamžitému zpětnému využití vody, čímž se stává čistírenský proces neefektivní a drahý. Membránová filtrace proto nabízí zajímavá řešení hlavně v oblastech s nedostatkem vodních zdrojů či omezenou plochou pro ČOV.

Mikrofiltrační membrány pro membránové bioreaktory (MBR) jsou semipermeabilní materiály buď na polymerní nebo anorganické bázi. Materiály dominující trhu jsou PET, deriváty PE, PVDF a keramika [14]. Nejdiskutovanějším tématem v membránové filtraci je životnost membrán a s ní spojená mechanická a chemická odolnost. Proto je snaha hledat nové materiály a podmínky výroby s cílem současného udržení vysoké průtočnosti a efektivity membrán.

Předmětem této práce je vývoj nanovlákněné membrány z polyakrylonitrilu (PAN), která bude svými parametry optimálním materiálem pro některé aplikace membránové filtrace (MBR). Vytvářená membrána je složena ze tří materiálů, a to z lisované nanovlákněné vrstvy, adhesiva a podkladové textilie. V řešení experimentu je dále studován vliv povrchové úpravy PAN membrány polymerním zátěrem PVDF nebo nanovlákněnou vrstvou PVDF. Z technologických podmínek výroby je sledován vliv teploty lisování nanovlákněných membrán na jejich základní parametry. Z hlediska materiálových vlastností je sledován vliv plošné hmotnosti nanovlákněných vrstev.

Práce je členěna do úvodu, rešeršní části, experimentální části a závěru. V rešeršní části jsou uvedeny teoretické základy filtrace a základní problematika ČOV s ohledem na použití membránových bioreaktorů.

V experimentální části je nejdříve popsán vstupní experiment sloužící k volbě vlastního materiálu, dále je zde představena samotná výroba membrán. Další kapitola popisuje testovací metody, které se zaměřují na studium strukturních, mechanických a filtračních vlastností. V závěrečné kapitole experimentální části jsou prezentovány naměřené výsledky a je diskutována jejich interpretace. V závěru je zhodnocen celý experiment s navrženými možnostmi dalšího výzkumu.

2 Teoretická část

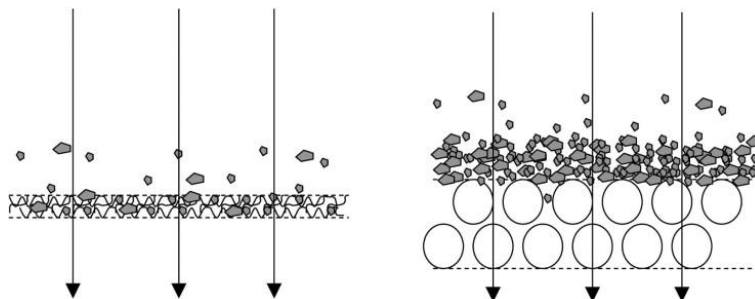
2.1 Teorie filtrace

Filtrace je proces oddělování dispergovaných částic od disperzního prostředí pomocí porézního média. Disperzním prostředím může být kapalina či plyn. Filtrační proces lze charakterizovat několika základními parametry [1].

V následujících kapitolách jsou uvedeny základní filtrační mechanismy, vlastnosti a důležité filtrační charakteristiky, které se přímo týkají problematiky této diplomové práce.

2.1.1 Filtrační mechanismy

Filtračním mechanismem je myšlen způsob zachytu částic filtrem, resp. vláknennou strukturou. Dle filtračních mechanismů je filtrace dělena na povrchovou a hloubkovou [1].



Obr. 1: Filtrační mechanismy povrchové (vpravo) a hloubkové (vlevo) filtrace. Šipky znázorňují proudění média obsahující filtrované částice [2].

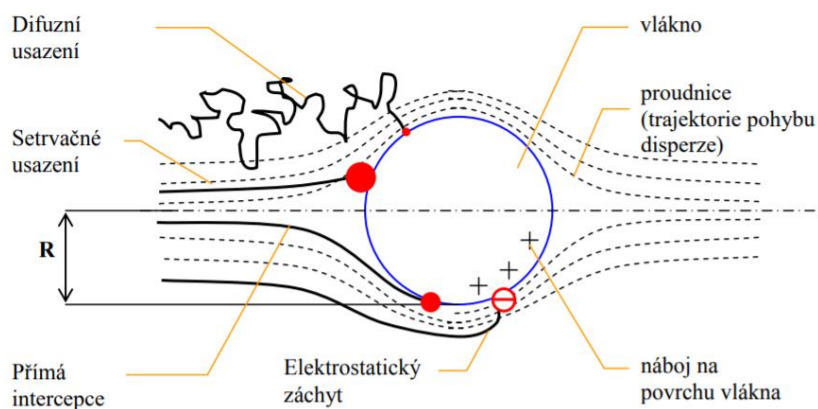
2.1.1.1 Povrchová filtrace

Filtrované částice nalétávají na povrch filtračního materiálu a na tomto povrchu ulpívají, nepronikají do vnitřní struktury filtru, jak znázorňuje obrázek 1 vpravo. Při povrchové filtraci dochází k tvorbě tzv. filtračního koláče, s jehož tvorbou narůstá tlakový spád. Velikost filtrovaných částic je dána pouze distribucí velikosti pórů filtračního materiálu. Nárůstem filtračního koláče v čase se velmi rychle zvyšuje

efektivita při zvýšení tlakového spádu. Tomu lze předcházet průběžným čištěním filtru [3][4].

2.1.1.2 Hlubková filtrace

Filtry pro hloubkovou a povrchovou filtraci mají odlišnou konstrukci. Filtry hloubkové filtrave mívají zpravidla větší tloušťku a vyšší počet vláken v průřezu. Protože mezivláknenné prostory mohou být mnohonásobně větší, než-li separované částice, uplatňuje se zde několik filtračních mechanismů, které jsou ilustrovány na obrázku 2.



Obr. 2: Mechanismy záchytu částic v hloubkové filtraci pro vlákno kruhového průřezu kolmo ke směru média.[5]

K přímému záchytu částice dochází, je-li pohyb částice shodný s prouděním dispersního prostředí, tedy kopíruje-li částice trajektorii proudnic. K přímému záchytu dojde, přiblíží-li se částice k povrchu vlákna na vzdálenost svého poloměru [4].

Setrvačné usazení částice nastává v případě, že částice nekopíruje trajektorii proudnic. To může být způsobeno jak její vyšší hmotností, tak rychlostí. Částice narazí přímo na povrch vlákna, tak ztratí potřebnou kinetickou energii a ulpí na něm [4].

Difúzní usazení ovlivňuje především tak malé částice, které díky svým rozměrům a hmotnosti nepodléhají působení proudnic. Jejich chování je ovlivněno Brownovým pohybem, kdy postupně difundují k povrchu vlákna [4].

K elektrostatickému usazení částic dochází tehdy, je-li částice nabitá opačným nábojem, než-li povrch vlákna. Trajektorie pohybu částice v odlehlejší proudnici je stočena k vláknu působením elektrostatických sil [5].

2.1.2 Filtrační vlastnosti

Filtrace a filtry jako takové mají několik základních parametrů, dle kterých lze odhadovat jak jejich životnost, tak filtrační vlastnosti.

2.1.2.1 Efektivita

Efektivita zachytu částic E obecně dána vztahem

$$E = \left(1 - \frac{G_1}{G_2}\right) \cdot 100 \% , \quad (1)$$

kde G_1 je počet částic za filtrem a G_2 celkový počet částic (před filtrem) rozptýlených v disperzním prostředí [1]. Efektivita filtrace se v čase vyvíjí. Její hodnoty kolísají v závislosti na množství zachycených částic na či uvnitř filtru. S přibývajícím množstvím zachycených částic efektivita filtrace roste až do kritické hodnoty, při kterém dojde buď k poškození filtru, zpětnému uvolnění částic, či k regeneraci filtru.

2.1.2.2 Tlakový spád

Tlakový spád definovaný vztahem (2), udává rozdíl tlaku disperzního prostředí před (p_1 v rovnici (2)) filtračním médiem a za ním (p_2 v rovnici (2)), při konstantním definovaném průtoku vzduchu procházejícího definovanou plochou filtru:

$$\Delta p = p_1 - p_2 . \quad (2)$$

Tlakový spád se v čase exponenciálně zvětšuje v důsledku zachytu částic, které zmenšují či ucpávají póry filtračního média [3].

2.1.2.3 Životnost

Životnost, upravena normou EN 799:2002, je definována pomocí parametru jímavosti J:

$$J = E_s \cdot m, \quad (3)$$

kde E_s značí střední hodnotu efektivity a m celkové množství prachu naneseného na filtr až do překročení mezní hodnoty tlakového spádu. Z hlediska životnosti lze filtrační materiály rozdělit na jednorázové a regenerovatelné. Při překročení mezního tlakového spádu je jednorázový filtr odstaven, zatímco regenerovatelný filtr může být různými způsoby čištěn do doby, kdy jeho pevnost přestane odpovídat daným požadavkům [5][6].

2.1.2.4 Intenzita toku

Intenzita toku je vyjádřena jako objem kapaliny, který proteče definovanou plochou za definovaný čas. V případě proudění plynů se tato veličina nazývá prodyšnost. Intenzita toku je definovaná vztahem:

$$M_s = \frac{Q}{A}, \quad (4)$$

kde M_s je intenzita toku, Q je průtok média [l/min] a A činná plocha filtru [m²] [3].

2.1.2.5 Velikost pórů

V textilních filtračních materiálech lze definovat v zásadě tři typy pórů (na obrázku 3). Uzavřený pór není přístupný, slepý pór končí uvnitř materiálu. Jediný relevantní typ pórů k aplikacím ve filtraci je průtočný pór. Ten umožňuje průtok média skrz materiál [7].



Obr. 3: Uzavřený, slepý a průtočný pór. [7]

K odhadu filtračních vlastností a k charakterizaci materiálu mohou posloužit právě parametry samotných pórů, jako jejich velikost, distribuce, tvar, objem pórů a jeho distribuce, plocha povrchu a propustnost [7]. Je nutné vzít v úvahu, že pro typické plošné hmotnosti nanovlákných vrstev používaných pro membrány $1 - 3 \text{ g.m}^{-2}$ a tloušťku $10 - 20 \text{ }\mu\text{m}$ je jejich zaplnění v rozsahu $0,1 - 0,3$. To znamená, že objem pórů silně převyšuje objem nanovláken. Lze tedy předpokládat většinu navzájem propojených průtočných pórů.

2.2 Čištění odpadních vod

Významným tématem dnešní doby je čištění odpadních vod, jejichž objemy stále narůstají a na kvalitu jejich přečištění je kladen stále větší důraz. Filtrační materiál vyvíjen v této práci by měl být obecně využitelný v mnoha oblastech čištění kapalin, nikoliv jen odpadních vod. Pro ověřitelnost funkčnosti vyvíjeného materiálu byla ale zvolena konkrétní aplikace právě v čistírnách odpadních vod a proto je v rešerši zmíněna základní problematika čistírenských procesů.

2.2.1 Odpadní voda

Dle zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů, jsou odpadní vody definovány jako vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu) a jejich směsi se srážkovými vodami, jakož i jiné vody z těchto staveb, zařízení nebo dopravních prostředků odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody vznikající při provozování skládek a odkališť nebo během následné péče o ně z odkališť, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních.[8]

Pojem znečištění vody je relativní. Může být definován jako změna fyzikálních, chemických a biologických vlastností, kvůli nimž nelze vodu využít k daným účelům [9]. Míru znečištění vod lze definovat pomocí mnoha parametrů, z nichž ty nejdůležitější budou zmíněny níže.

Složení znečišťujících látek je proměnlivé, a to jak v krátkodobém (denní doba), tak v dlouhodobém (roční období) časovém horizontu. Velkou roli v charakteru znečištění hraje původ odpadních vod. Zde je nutné zmínit, že především do velkoobjemových čistíren přitékají jak splaškové, tak průmyslové odpadní vody. Splaškové vody jsou vody z domácností, sociálních zařízení a neobsahují vody průmyslové. Průmyslovými vodami jsou například vody mlékarenské, jateční, pivovarnické či vody z textilních procesů [9][10]. Pro ilustraci jsou v tabulce 1 uvedeny příklady znečišťujících látek v odpadních vodách.

Tabulka 1: Znečišťující látky a jejich příklady.[9]

<u>Označení</u>	<u>Znečišťující látky</u>	<u>Příklady</u>
1	rozpuštěné	
1.1	-organické	
1.1.1	-biologicky rozložitelné	cukry, mastné kyseliny
1.1.2	-biologicky nerozložitelné	azobarviva
1.2.	-anorganické	těžké kovy, sulfidy

2	Nerozpuštěné	
2.1	-organické	
2.1.1	-biologicky rozložitelné	škrob, bakterie
2.1.2	-biologicky nerozložitelné	papír, plasty
2.1.3	-usaditelné	celulózová vlákna
2.1.4	-neusaditelné	bakterie, papír
2.1.4.1	-koloidní	bakterie
2.1.4.2	-plovoucí	papír
2.2	-anorganické	
2.2.1	-usaditelné	písek, hlína
2.2.2.	-neusaditelné	brusný prach

Odpadní voda obsahuje široké spektrum znečišťujících látek proměnlivého zastoupení. Určit přesné složení odpadní vody není časově ani ekonomicky proveditelné. Ke stanovení množství organických látek jsou v praxi využívány především dva sumární ukazatele, a to chemická spotřeba kyslíku (dále CHSK) a biologická spotřeba kyslíku (dále BSK) [9]. Tyto parametry jsou používány v celosvětovém měřítku.

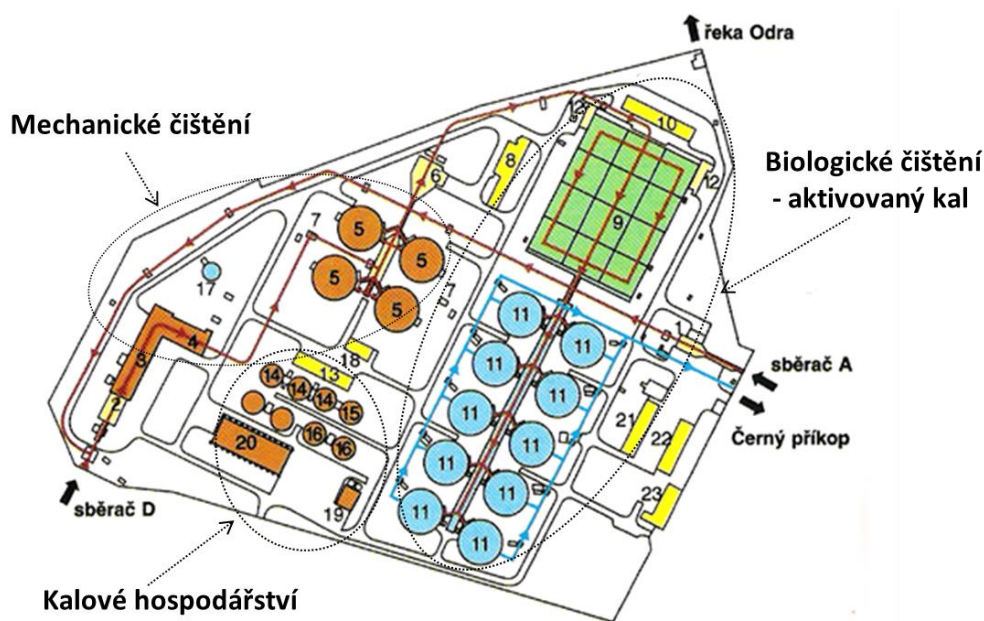
BSK, neboli biochemická spotřeba kyslíku je definována jako množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy pro rozklad organických látek za aerobních podmínek. V praxi se udává parametr BSK₅, tedy spotřeba kyslíku v pěti dnech [9]. Ukazatel biologické spotřeby není komplexní a udává informaci pouze o množství biologicky rozložitelných látek.

CHSK je parametrem chemické spotřeby kyslíku, využívaného pro zjištění přítomnosti biochemicky rozložitelných i nerozložitelných látek. V praxi je to množství kyslíku spotřebované přidaným oxidačním činidlem pro chemickou oxidaci látek. Při tomto rozboru dochází k rozkladu jak biochemicky rozložitelných tak i nerozložitelných látek, a proto se většinou parametry BSK₅ a CHSK uvádějí v poměru, který udává jejich zastoupení ve znečištěné vodě. Nejběžnějšími oxidačními činidly jsou KMnO₄ a K₂Cr₂O₇ [9][10].

2.2.2 Čistírna odpadních vod

Nejběžnějším a nejrozšířenějším způsobem čištění odpadních vod v republice je čištění mechanicko - biologické. Vývoj membrán v experimentální části je určen především pro aplikace v biologické fázi čištění vody. Proto zde budou zmíněny základní procesy a parametry tohoto čistírenského postupu.

Mechanicko - biologické čistírny sestávají z několika po sobě jdoucích procesů, na jejichž vstupu je městská splašková a průmyslová odpadní voda a na výstupu voda přečištěná natolik, že je vypouštěna zpět do recipientu. Recipientem je v tomto případě míněn vodní tok, do něhož ústí výstup ČOV. Uspořádání čistírny se může lišit v závislosti na počtu ekvivalentních obyvatel. Základní princip ale zůstává stejný. Čistírny jsou ve většině případů koncipovány do tří hlavních stupňů, které na sebe plynule navazují a tvoří tak ucelený čistírenský systém [10]. Je to mechanické čištění, biologické čištění a kalové hospodářství. V obrázku 4 je zobrazeno schéma reálné mechanicko-biologické čistírny odpadních vod.



- | | |
|------------------------------------|--|
| 1. ČS odpadních vod na sběrači A | 13. Budova kalového hospodářství |
| 2. Vstupní šneková ČS na sběrači D | 14. Vyhnívací nádrže |
| 3. Jemné česle s přívodním žlabem | 15. Uskladňovací nádrž kalu |
| 4. Provozdušňované lapáky písku | 16. Zahušťovací nádrže vyhnílého kalu |
| 5. Usazovací nádrže | 17. Plynojem |
| 6. ČS mechanicky předčištěných vod | 18. Energetické využití kalového plynu |
| 7. ČS surového kalu | 19. Odvodňovací stanice kalu |
| 8. Trafostanice | 20. Krytá skládka odvodněného kalu |
| 9. Aktivační nádrže | 21. Garáže |
| 10. Dmýchárna | 22. Sklad a dílny |
| 11. Dosazovací nádrže | 23. Provozní budova |
| 12. ČS vráceného kalu | |

Obr. 4: Schéma ÚČOV Ostrava.[11]

2.2.2.1 Mechanický stupeň čištění

Prvním stupněm úpravy je mechanické předčištění vody, kde jsou pomocí lapáku šterků, česlí, lapáků písku a usazovacích nádrží odstraněny nerozpuštěné nečistoty. Voda, zbavena hrubých předmětů a nerozpuštěných látek, je převáděna z usazovacích nádrží k biologickému stupni čištění.[10]

2.2.2.2 Biologický stupeň čištění

Biologický stupeň čištění odpadní vody je realizován v biologickém reaktoru za působení mikroorganismů. Účelem biologického stupně čištění je odstranit z vody především organické látky, které nebyly zachyceny mechanickým čistírenským procesem. Znečištění odpadní vody v biologickém stupni plní funkci zdroje energie mikroorganismů. Složení mikrobiální kultury a procento zastoupení jednotlivých druhů se liší v závislosti na složení znečištěné vody[9]. Rychlost celého procesu je ovlivněna mnoha faktory mezi něž patří původ a tedy i typ znečištění, teplota, pH, přítomnost toxických látek, velikost částic i způsob čištění. V biologické fázi čištění je využíváno dvou postupů:

Anaerobní rozklad je proces bez přístupu kyslíku, při kterém dochází k oxidaci organických látek na oxid uhličitý a vodu, nebo k jejich redukci na organické plyny. K anaerobním mikrobiálním rozkladným procesům dochází v přírodě samovolně

například na dnech rybníků či v močálech. Svými produkty (CO_2 , methanem) se významně podílí na atmosferickém uhlíkovém cyklu. V čistírenském procesu se uplatňuje u silně znečištěných vod a především při vyhnívání kalu, tedy k jeho likvidaci [9, 12].

Aerobní rozklad je proces, kdy dochází k oxidaci organických látek působením mikroorganismů za přítomnosti vzdušného kyslíku. Aerobní rozklad je základním dějem aktivace popsané níže [12].

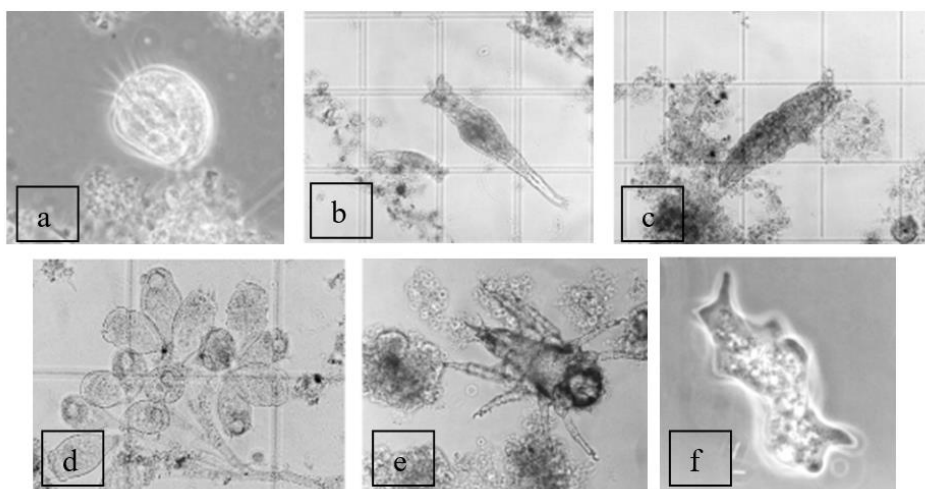
Aktivovaný kal a aktivační proces

Nejčastější formou kultivace mikroorganismů je kultivace v suspenzi nazývané aktivovaný kal. Jedná se o směsnou kulturu mikroorganismů, která ve vodě vytváří volně suspendované vločky. Méně obvyklým způsobem je kultivace biofilmu v biofilmových reaktorech. Aktivace je aerobní děj, proto je nutné zajistit dostatečné provzdušnění v aktivačních nádržích. K tomu dochází pomocí aerátorů a stlačeného vzduchu nebo mechanickými aerátory. Na obrázku 5 je zachycena aktivační nádrž, na jejímž povrchu vzniká díky aeraci biologická pěna. Aby byl čistírenský proces dostatečně rychlý, je nutné udržovat koncentraci aktivovaného kalu na jisté úrovni. K tomu napomáhá recirkulace kalu, který je v dosazovacích nádržích separován a v zahuštěné formě dopravován zpět na začátek aerační nádrže. Jen malé množství přebytečného kalu putuje do vyhnívacích nádrží kalového hospodářství. Skladba mikrobiální kultury i její kvalita se stabilizují samovolně, závisí především na složení přitékající odpadní vody, na které byl aktivovaný kal vypěstován a také na technologických parametrech kultivace [9, 10, 12].



Obr. 5: Hrubobublinná a jemnobublinná aerace v aktivační nádrži.[10]

Aktivovaný kal obsahuje kromě širokého spektra bakterií rovněž houby, plísně a kvasinky. Jsou zde přítomny i různé vyšší organismy a vláknité organismy, jejichž přemnožením vznikají technologické problémy především při sedimentaci a zahušťování kalu. Na obrázku 6 je uvedeno několik příkladů mikroorganismů. Na rozdíl od čistých kultur je přirozenou vlastností aktivovaného kalu flokulace a sedimentace vloček. To velmi usnadňuje čistírenský proces při separaci kalu [9].



Obr. 6: Příklady osídlení v aktivovaném kalu a) Lezoucí nálevník, b) Vířník, c) Želvuška, d) Přisedlí nálevníci, e) Roztoč, f) Měňavka.[10]

Mikroorganismy v aktivovaném kalu lze rozdělit na destruenty a konzumenty. Destruenti tvoří až 95% kultury aktivovaného kalu a jsou zodpovědní za biochemický rozklad znečišťujících látek. Jsou to hlavně bakterie, v menší míře mikroskopické houby a bezbarvé sinice. Naproti tomu substrátem konzumentů jsou právě bakteriální a mikrobiální buňky. Konzumenti jsou vyšší jednobuněčné i mnohobuněčné organismy[10].

Voda z aktivačních nádrží je přečerpávána do nádrží dosazovacích, dnes především gravitačních. Odehrává se v nich závěrečná a velmi podstatná fáze čistírenského procesu, kterou je separace a zahuštění aktivovaného kalu, neboli biomasy. Jak již bylo zmíněno výše, převážná část zahuštěného kalu recirkuluje na

začátek aktivační nádrže. Přebytečný kal je odváděn do kalového hospodářství a vyčištěná voda do recipientu[9].

2.3 Membránová technologie

Voda, která je vypouštěna do recipientu z dosazovacích nádrží je velmi nestálé kvality. Obsahuje 10-15 mg.l⁻¹ nerozpuštěných látek, může obsahovat patogení bakterie. Složení této vody a především míra obsahu mikroorganismů jsou závislé na složení aktivovaného kalu a tedy na kolísavé skladbě odpadní vody. Dále není možné tuto vodu po relativně složitém a nákladném procesu čištění bezprostředně použít, proto je vypouštěna do recipientu. Mimo to zabírají dosazovací nádrže velkou zastavěnou plochu, což je nepraktické obzvláště v přelidněných oblastech či v místech s vysokou cenou půdy [10].

Využívání dosazovacích nádrží jako konečné technologie v čistírenském procesu se ukazuje jako nedostačující, proto je této oblasti stále na vzestupu právě membránová filtrace [10, 13].

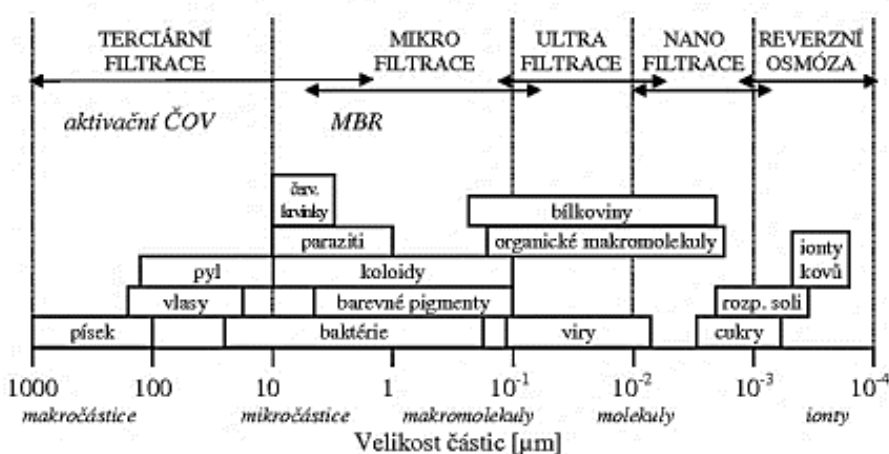
V případě separace aktivovaného kalu pak můžeme ve zkratce mluvit o membránových bioreaktorech (dále MBR). První komerční aplikace této technologie byly uplatněny již v 70. letech minulého století, kdy ale sloužila výhradně v nízkoobjemových aplikacích, jako například k filtraci výluhových skládkových vod či vysoce koncentrované průmyslové odpadní vody. V posledních dvaceti letech ale došlo k dalšímu vývoji technologie do té míry, že je již relativně běžně dostupnou a využívanou metodou při efektivním čištění průmyslových a městských odpadních vod [13].

2.3.1 Membrány a separační proces.

Membrány ve filtraci vody a odpadní vody jsou obecně semipermeabilní materiály o určité distribuci velikosti póru, které oddělují pevnou a kapalnou fázi. Stupeň

selektivity je dán velikostí pórů membrány (obrázek 7). V oblasti čistírenství je nejfrekventovanější mikrofiltrace, která pracuje s velikostí pórů v rozmezí 0,1 - 0,5 μm . Touto distribucí póru je možné zachytit minerální mikročástice jako uhelný prach či částice hlíny. Mikrofiltrační membrány zachytí i většinu bakterií, nikoliv však viry, které lze zachytit ultrafiltrací. Protože MBR fungují částečně na principu hloubkové filtrace a v průběhu procesu dochází díky kolmataci ke snižování velikosti pórů, přibližuje se v době mezi čistěními parametrům ultrafiltrace[10, 14].

Typ filtrace	Velikost pórů [μm]	Pracovní tlak [MPa]
mikrofiltrace	10 – 0,1	< 0,5
ultrafiltrace	0,1 – 0,01	0,5 – 1
nanofiltrace	0,01 – 0,001	1 – 4
reverzní osmóza	0,001 – 0,0001	3 – 10



Obr. 7: Typy filtrace dle velikosti odseparovaných částic.[10]

Jak vyplývá z obrázku 7, dalším důležitým parametrem filtrace je pracovní (transmembránový) tlak. Je to tlak potřebný k protlačení kapaliny skrz membránu. Čím vyšší transmembránový tlak, tím rychlejší je ucpávání membrány. Tento parametr je určující i pro celkové náklady procesu. Právě ucpávání a životnost membrán jsou hlavními limity této technologie a je na ně zaměřena převážná část výzkumu.

2.3.2 Materiály a konstrukční řešení membrán

Membrány lze rozdělit z pohledu primárních materiálů na [10]:

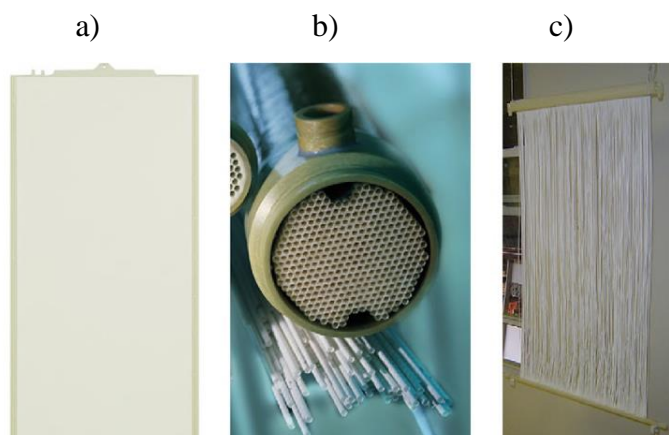
- polymerní
- anorganické – keramické, uhlíkové

Membrány se obecně skládají z tenké svrchní funkční vrstvy, zajišťující požadovanou selektivitu, která je spojena s podkladovou, více otevřenou a pevnější vrstvou, dodávající potřebné mechanické vlastnosti. Membrány jsou konstruovány tak, aby jejich porozita byla co nejvyšší zároveň s co možná nejužší distribucí velikosti póru, aby byla zajištěna nejvyšší propustnost a selektivita. Vedle mechanické odolnosti musí membrána odolávat různým chemickým vlivům, jako změně pH či koncentrovaným oxidantům [14].

Polymerním materiálům využívaným na trhu membránové filtrace pro odpadní vody dnes dominují polymery PET, PVDF a deriváty PE. Je snaha využívat ekonomicky výhodné a snadno dostupné polymery. V zásadě je lze rozdělit na hydrofilní, jako celulózu a na hydrofobní, jako PP, PE či PTFE. Co se hydrofility týče, mezi výše uvedenými extrémy se pak nachází skupina polyesterů, dále PAN či PVDF. Tyto materiály mohou být různě modifikovány a povrchově upravovány. Je nutné zmínit, že odpadní voda má zpravidla nižší povrchové napětí, nežli běžná voda destilovaná či pitná [14].

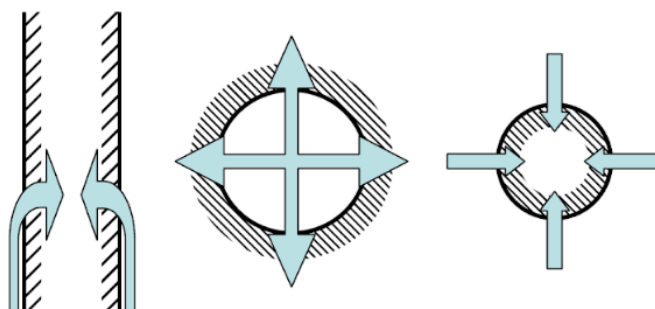
Geometrie membrány, tedy její konfigurace a způsob, jakým je upevněna a orientována ke směru toku, je určující pro celkový výkon filtračního procesu. Za ideálních podmínek by měla být membránová konfigurace zvolena tak, aby splňovala vysoký poměr mezi plochou membrány a objemem modulu, dále vysoký průtok, nízkou energetickou i ekonomickou náročnost a konstrukci umožňující snadné čištění [13, 14].

V současné době existuje v membránových procesech šest konfigurací. Jsou to ploché deskové filtry (FS), dutá vlákna (HF), multitubulární (MT) a kapilární membrány (CT), skládané filtrační náplně (FC) a spirálové moduly (SW). Z těchto uvedených konfigurací jsou pouze první tři vhodné k použití v membránových bioreaktorech a to především pro jejich stabilní průtok a možnosti čištění [14]. Příklady těchto konfigurací jsou uvedeny na obrázku 8.



Obr. 8: Příklady membránových konfigurací: a) FS deskové filtry, b) MT multitubulární, c) HF dutá vlákna [14.]

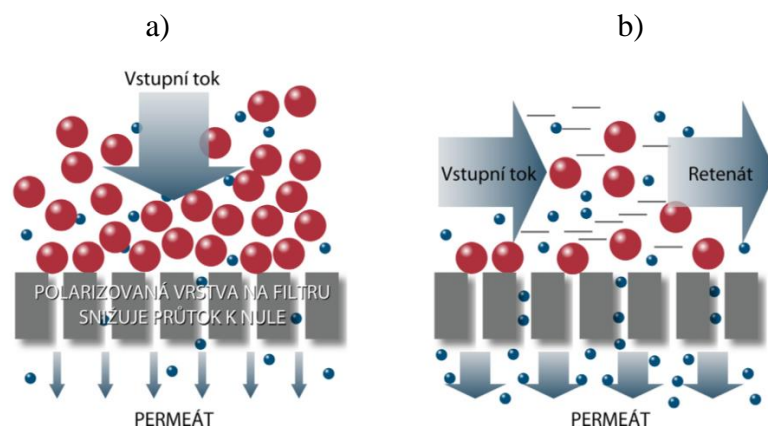
Směr průtoku kapaliny (na obrázku 9) membránou může být jak zevnitř ven, tak z vnější strany dovnitř, odkud je odváděn již čistý permeát. Multitubulární moduly operují z vnitřní strany do vnější, zatímco dutá vlákna z vnějšku dovnitř. U deskových modulů je možné obojí provedení. Funkční membrána je vždy na nátočné straně filtru[13, 14].



Obr. 9: Schéma směru průtoku membránou konfiguracemi (zleva) FS, CT a MT.[14]

V praxi existují dva typy nátoku filtrované kapaliny k povrchu membrány. Prvním je statická, nebo-li **dead-end** filtrace, druhou je dynamická, nebo-li **cross-flow** filtrace. V obrázku 10 jsou uvedeny schémata těchto nátoků.

V klasické statické filtraci (na obrázku 10a), je suspenze přiváděna kolmo k povrchu membrány. Filtrační koláč v tomto případě vzniká rychlostí úměrnou s rychlostí nátoku filtrovaného média. Pokud by nebyl zajištěn proplach a periodické čištění membrány, velice rychle by došlo k jejímu ucpání.

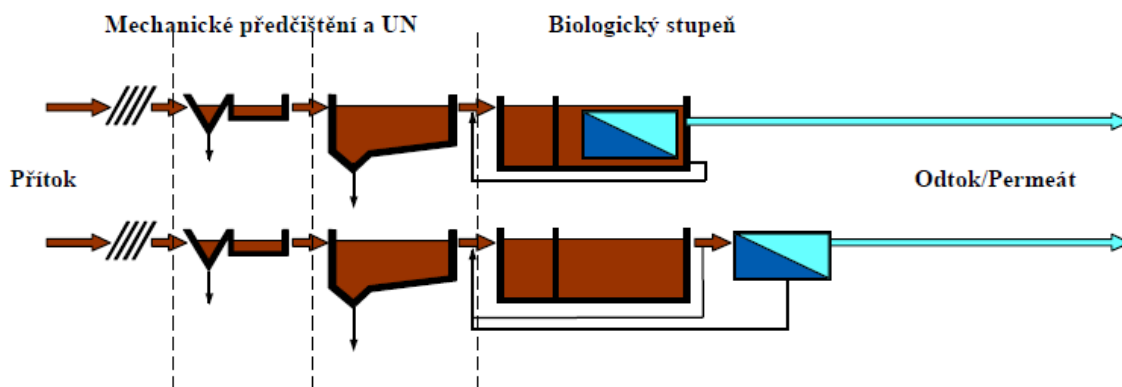


Obr. 10: Filtrace a) dead-end a b) cross-flow.[13]

Princip cross-flow filtrace spočívá v tangenciálním přítoku filtrovaného média. Díky toku podél membrány je po čase docíleno rovnováhy mezi zanášením membrány a čištěním. Vzniká filtrační koláč o konstantní tloušťce. Díky tomu je prodloužena životnost membrány a prodleva mezi čištěním se prodlužuje. Tato filtrace je ale náročnější jak na potřebné zařízení tak energeticky [13].

2.3.3 Umístění membrán v čistírenském procesu

Existují dva v praxi využívané modely umístění membránových bioreaktorů do čistírenského procesu (oba na obrázku 11). Bioreaktor je buď vnořen přímo v aktivační nádrži, nebo v samostatné membránové nádrži [13, 14].



Obr. 11: Možné konfigurace MBR v čistíreně odpadních vod.[13]

Ponoření přímo v aktivaci přináší především úsporu v pořizovacích nákladech a současně v zastavěné ploše. Nicméně výsledný permeát nedosahuje takové kvality, jako z MBR v samostatné membránové nádrži. Membrány ponořené přímo v aktivaci je nutné častěji čistit, protože dochází k rychlejšímu zanášení. V membránové nádrži jsou MBR přístupnější a chemické čištění je zde jednodušší a ekonomicky efektivnější. Nicméně tento způsob je nákladnější jak na provoz tak pořizovací náklady. Umístění bioreaktorů v samostatné membránové nádrži je především vhodná tam, kde jsou kladeny vysoké nároky na kvalitu přečištěné vody a na obsah nutrientů [13].

2.3.4 Čištění membrán

Při filtračním procesu dochází přirozeně k tvorbě filtračního koláče, ale i k postupnému zanášení pórů v jejich objemu v hloubce membrány. To má za následek pokles průtoku a současné zvýšení efektivity filtrace. V případě filtrace s konstantním průtokem, kdy se zvyšuje transmembránový tlak, hrozí riziko protržení membrány. Proto je nezbytné membránové filtry pravidelně čistit a regenerovat. Zde jsou kladeny nejvyšší nároky na mechanické i chemické odolnosti materiálů. Čištění membrán je realizováno v periodických intervalech dvěma základními postupy. Prvním je zpětný proplach, kdy kapalina proudí pod několikanásobně vyšším tlakem (1-3 násobek transmembránového tlaku) v opačném směru skrz membránu [13, 14]. Tento proces je opakován v řádu minut při běžém filtračním procesu a je při něm odstraněna převážná část filtračního koláče. Co neodstraní obyčejný zpětný proplach, je vnitřní znečištění pórů. Zde musí být aplikován druhý způsob čištění, kterým je regenerace filtru chemickou cestou. Chemické čištění probíhá ve třech stupních dle časových intervalů mezi čištěním a typem a koncentrací použitých chemikálií. [14]

Jednou denně je aplikováno **chemické čištění** v rámci zpětného proplachu, kdy je do proplachové vody přidáno menší množství činidla. V pravidelných intervalech 5-7 dnů je pak prováděno **údržbové čištění**, které trvá 30-60 minut a využívá koncentrovanějších chemikálií, nejčastěji chlornan sodný. Údržbové čištění je

realizováno přímo v membránovém bioreaktoru buď při napuštěném či vypuštěném stavu. Chemikálie je po ukončení čištění ponechána v nádrži, protože v daném množství neovlivňuje ani kvalitu permeátu ani aktivovaný kal. Jednou až dvakrát ročně probíhá **intenzivní čištění**. Je aplikováno vždy v případě, že transmembránový tlak stoupne nad stanovenou mez. Intenzivní čištění se provádí v membránových nádržích, které ale nejsou napuštěné suspenzí aktivovaného kalu, ale je v nich dočasně napuštěn roztok čistící chemikálie. Organické látky jsou rozpuštěny chlornanem sodným o koncentraci 0,2-0,5 %. Anorganické částice jsou následně rozloženy kyselinou citronovou či šťavelovou o koncentraci 0,2-1 %. Tento proces trvá řádově několik hodin a většinou je třeba po něm chemikálie neutralizovat [13]. Nutno poznamenat, že intervaly chemického čištění se odvíjí od podmínek konkrétních aplikací. Při čištění na úroveň technické vody (zálivka, oplachy....) postačí krátké chemické čištění jednou za měsíc, nebo několik měsíců.

Další, v poslední době stále více využívanou technologií, je čištění pomocí ultrazvuku. Působením ultrazvuku vzniká mikroproudění, které působením na membránu odstraňuje ulpělé částice. Ultrazvuk může běžet nepřetržitě či periodicky. Výhodami čištění ultrazvukem je jeho použití v průběhu filtrace a snadná údržba bez použití chemikálií [13].

2.3.5 Výhody a nevýhody membránových bioreaktorů

Výhody použití membránových bioreaktorů lze shrnout do několika následujících bodů:

- Snížení zastavěné plochy
- Možnost instalace do stávajících ČOV (v případě MBR přímo v aktivaci)
- Vysoká kvalita permeátu a možnost jeho bezprostředního využití jako užitkové či zálivkové vody
- Kvalita a složení kalu neovlivňuje účinnost separace zásadním způsobem, jako je tomu v dosazovacích nádržích
- MBR dokážou fungovat při vyšší koncentraci kalu, to umožňuje snižování objemů celých nádrží vede i celkové nižší produkci přebytečného kalu

K nevýhodám lze zařadit:

- Proti běžným ČOV vyšší investiční i provozní náklady a potřeba složitějšího strojního vybavení
- Problémy s aerací či tvorbou biologické pěny v případě vyšších koncentrací kalu
- Vyšší nároky na obsluhu a údržbu
- Nutnost pravidelného čištění a regenerace [10]
- Mechanické a chemické namáhání membrán zvyšuje nároky na použité materiály a technologie.

Vysoké nároky na odolnost membrán jsou důvodem ke zkoumání aplikace PAN nanovlákněné vrstvy. Filtrační a transportní vlastnosti jsou podobné jako u nanovláken z polyamidu (PA6), nicméně polyamid nemá dostatečnou dlouhodobou mechanickou odolnost ve vodě.

2.4 Materiály a technologie

2.4.1 Nanovlákná

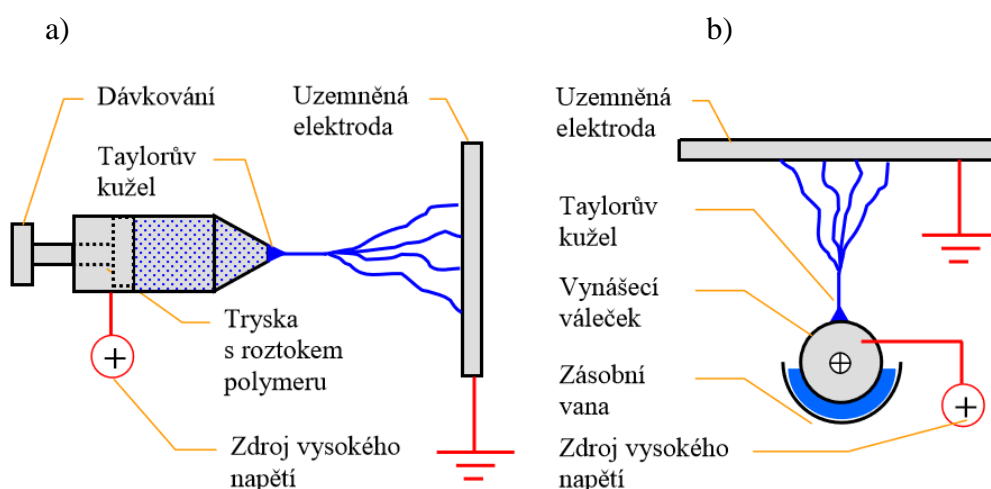
Nanovlákná jsou vedle nanočástic a nanopovrchů jedním ze tří významných typů nanomateriálů [15]. Nanotechnologiemi se označují vědní či inženýrské struktury, zařízení a materiály, jejichž alespoň jeden rozměr je menší nebo roven 100 nm [15, 16]. V oblasti nanovláken ale většinou hovoříme o submikronových rozměrech, tedy pod 1000 nm. Typicky se nanovlákná vyrábí v rozmezí 50-500 nm [15].

Existuje mnoho postupů výroby nanovláken, nicméně k nejběžnějším, ať už v laboratorním či komerčním měřítku, patří elektrostatické zvlákňování.

2.4.1.1 Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování, neboli elektrospinning je proces, který vytváří nanovlákná prostřednictvím elektricky nabitého proudu polymerního roztoku nebo polymerní taveniny. Na obrázku 12a) je uvedeno základní schéma jehlového zvlákňování. Každé

uspořádání musí obsahovat dvě elektrody, z nichž jedna je uzemněná, dále zdroj vysokého napětí a polymerní roztok či taveninu. Při elektrospinningu je aplikováno vysoké napětí. V momentě, kdy překročí kritickou hodnotu, začne se na polymerní kapce na zvlákňovací elektrodě tvořit Taylorův kužel. Z něj začnou bičovat kapalinové trysky, ze kterých se pod vysokým napětím zformují nanovlákná. Ta jsou nesena elektrostatickým polem k uzemněné elektrodě s nižší hodnotou elektrického potenciálu.[16]



Obr. 12: Schéma elektrostatického zvlákňování pomocí a) zvlákňování z kapiláry a metodou b) Nanospider.[5]

V procesu existuje mnoho proměnných, které ovlivňují výslednou morfologii a kvalitu vláken. S ohledem na to, že elektrospinning je převážně aplikován na polymerní roztoky, lze parametry ovlivňující kvalitu vláken a celý zvlákňovací proces rozdělit do tří skupin. Jsou to parametry polymerního roztoku, jako koncentrace, viskozita, molekulová hmotnost či použité rozpouštědlo. Dále jsou to procesní podmínky zahrnující výši napětí, vzdálenost kolektoru a zvlákňovací elektrody, odtahovou rychlost. Poslední skupinou proměnných jsou okolní podmínky jako teplota, tlak či relativní vlhkost [16].

Zařízení zobrazeno na obrázku 12a) je využíváno laboratorně. Pro svou nízkou výrobnost a hmotnou nestejnoměrnost výsledné nanovláknenné vrstvy není toto uspořádání vhodné k průmyslovým účelům. Proto bylo vyvinuto zařízení Nanospider.

Principem zařízení, v obrázku 12b), je změna tvaru a uspořádání zvlákňovací elektrody. V případě Nanospideru je elektrodou rotující váleček, brodící se polymerním roztokem v zásobní vaně. Váleček unáší polymerní roztok a v oblasti nejbližší uzemněné elektrodě, vznikají na jeho povrchu Taylorovy kužely, z nichž se utváří nanovlákná [5].

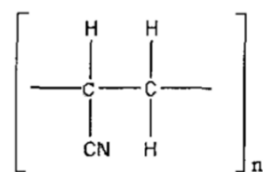
V uplynulých letech byla metoda Nanospider dále rozvinuta do podoby zvlákňování pomocí struny. Podstatou je opakované nanášení tenkého filmu polymerního roztoku na strunu, která tvoří jednu z elektrod. Výhodou této metody je více uzavřený proces, kdy nedochází k nežádoucímu odpařování rozpouštědla před zvlákňováním. Touto metodou byly připraveny námi používané vrstvy.

2.4.1.2 Nanovlákná ve filtraci

Ve filtračních aplikacích jsou nanovláknenné materiály velice zajímavou alternativou pro svůj velký měrný povrch, nízké velikosti pórů a vysokou propustnost za použití malého množství materiálu.[5, 17] Porozita nanovláknenných vrstev se pohybuje v rozsahu 70 - 80 %. Velikost průměrných průtočných pórů může být v rozsahu 0,1 – 10 μm .

2.4.2 Polyakrylonitril (PAN)

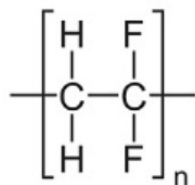
Polyakrylonitril patří do skupiny akrylových polymerů, které mají rozsáhlé využití od nátěrů přes vstřikované plasty až po textilní vlákna. PAN je syntetický semikrystalický polymer s lineární strukturou makromolekul, který degraduje před roztavením. Jeho základní stavební jednotka je zobrazena v obrázku 13. Vyrábí se roztokovou polymerací z akrylonitrilu. Polymer je rozpustný v polárních rozpouštědlech, mezi nejběžnější patří dimethylformamid. Polyakrylonitril je pevná a vykazuje vysoké odolnosti vůči povětrnostním vlivům, mikroorganismům. V textilním průmyslu je nejčastěji používán jako vlákno nahrazující vlnu v pleteninách, a jako prekurzor pro výrobu uhlíkových vláken. Polyakrylonitril se rozkládá zhruba při 350°C, teplota skelného přechodu se pohybuje kolem 95°C a hustota kolem 1.18 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [18].



Obr. 13: Molekulární struktura polyacrylonitrilu.[16]

2.4.3 Polyvinylidenfluorid (PVDF)

Polyvinylidenfluorid je semikrystalický termoplastický fluorovaný polymer, mezi jehož hlavní přednosti patří chemická i termická stabilita, piezoelektrické vlastnosti, vysoká pevnost a dobrá zpracovatelnost. Využití nalézá v separátorech baterií, vstřikování plastů, membránových aplikacích, elektronice či v leteckém průmyslu. Syntéza PVDF probíhá volnou radikálovou polymerizací difluorethylenu, v obrázku 14 je uveden strukturní vzorec jeho základní stavební jednotky. Hustota polyvinylidenfluoridu se pohybuje v rozmezí 1.7 - 1.8 g.cm⁻³, teplota skelného přechodu -42 - -25 °C a teplota tání kolem 178 °C [19].

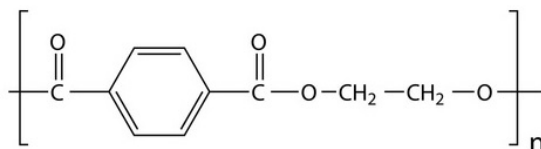


Obr. 14: Molekulární struktura polyvinylidenfluoridu.[19]

2.4.4 Polyethyltereftalát (PET)

Polyethyltereftalát je termoplastický semikrystalický polymer syntetizovaný polykondenzací kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Díky benzenovému jádru v hlavním řetězci vykazuje vyšší pevnost i chemickou stálost, nežli polyamid. V obrázku 15 je uvedena jeho základní strukturní jednotka. Odolává velice dobře slabým kyselinám, tukům, slabým alkáliím a alifatickým uhlododíkům. PET není

navlhavý a nebobtná. PET textilie jsou pevné, rozměrově stálé a odolné proti protržení[18, 20].



Obr. 15: Molekulární struktura polyethylenetereftalátu.[20]

2.4.5 Spunbond

Technologie Spunbond se řadí do výroby netkaných textilií přímo z polymeru. Patří k nejrozšířenějším a nejefektivnějším způsobům výroby NT. Samotný proces se skládá ze čtyř na sebe navazujících operací: extruze nekonečných vláken, dloužení, ukládání vláken a pojení. První tři operace víceméně kopírují běžnou výrobu vláken z taveniny syntetických polymerů. K výrobě spunbond textilií jsou obecně využívány termoplastické vláknotvorné polymery o vysoké molekulové hmotnosti. K nejběžnějším patří skupina polyolefinů, polyesterů a polyamidy. Touto technologií lze zvláknit bikomponentní vlákna o různých příčných řezech jako ostrovy v moři, side-to-side či jádro-plášť a další.

Spunbond technologie umožňuje výrobu téměř isotropních textilií, nicméně komerčně vyráběné spunbond NT bývají často anizotropní s převažující orientací vláken ve směru výstupu ze stroje (důsledkem odváděcích rychlostí pro zvýšení výrobnosti). Typickými parametry spunbond textilií jsou plošná hmotnost v rozmezí 10 - 800 g.m⁻² a jemnost vláken 0,8-50 dtex. Spunbond NT mohou být vysoce pevné, propustné, ohebné a odolné v oděru – míra výše uvedených vlastností přímo závisí na stupni dloužení vláken a způsobu zpevnění vlákenné vrstvy [21].

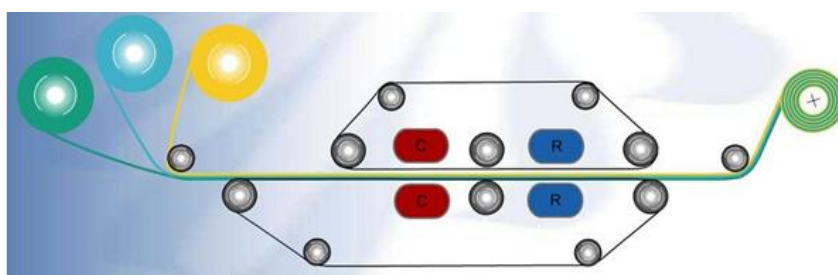
Pro potřeby této práce byly použity dva typy textilie spunbond:

- Podkladová textilie. Pro tento účel splňovala textilie typu spunbond základní požadavek na vysokou pevnost, relativně nízkou tažnost a vysokou intenzitu toku.

- Pojivá vrstva. Pro tento účel je podstatné vytvořit vhodnou strukturu termického pojiva, které je uchyceno mezi vlákna podkladové vrstvy, zároveň pronikne vrstvou nanovláken a příliš ji nezalepí.

2.4.6 Laminace

Laminovaná textilie sestává ze dvou či více vrstev, z nichž alespoň jedna je textilní. Tyto vrstvy jsou spojeny pomocí přidaného adhesiva nebo adhesními vlastnostmi alespoň jedné z vrstev. V obrázku 16 je příklad tepelné laminace, kde je termoplastické adhesivum přiváděno ve formě perforované fólie, sítě či mřížky k laminačnímu zařízení v pozici mezi pojenými materiály. Takto navrstvené materiály prochází při dané teplotě a tlaku laminačním zařízením, na jehož výstupu je kompaktní laminát [22]. K laminaci materiálů pro tuto práci byl použit hydraulický vyhřívací lis HVL 150.



Obr. 16: Schéma tepelného laminačního procesu.[22]

2.4.7 Povrstvování

Povrstvování nebo také aplikace zátěru je proces, při kterém je na primární materiál nanесena polymerní vrstva, která dodává materiálu příslušnou specifickou vlastnost. Zátěry se používají například k úpravám povrchového napětí, dále ke zpomalování hoření, antibakteriální či chemické odolnosti, k antikorozivním či izolačním účelům. Nevýhodou zátěrů je používání velkého množství chemikálií, hlavně rozpouštědel [22].

2.5 Testovací metody a zařízení

2.5.1 Velikost póru

Velikosti průměrného a maximálního póru jsou určujícími vlastnosti filtračních materiálů. Pro jejich stanovení existuje více metod, nicméně u trojrozměrných vláknenných materiálů je aplikovatelná pouze bublinková metoda. Bublínková metoda spočívá v odečítání tlaku potřebného k vytlačení kapaliny smáčející testovaný vzorek. Smáčecí síla je dána povrchovým napětím kapaliny působící po obvodu póru a síla působící proti smáčecí je síla daná vnějším tlakem vytěsňujícím kapalinu z póru. Z rovnováhy těchto sil lze vypočítat velikost póru. Velikost póru v této práci byla zjišťována na přístroji Macropulos 55, sestrojeném Jakubem Hružou [23, 24]. Tento přístroj je v souladu s normou ASTM F316-A3. Lze na něm určit velikosti póru v rozmezí 0,3 - 200 μm na vzorcích o ploše 19,2 cm^2 . Přístroj operuje v rozmezí tlaků 0-0,6 MPa. Kromě velikosti póru lze měřit koeficient prodyšnosti, který slouží k odhadu průtočnosti membrán [23].

2.5.2 Prodyšnost

Prodyšností je myšleno množství vzduchu, procházející dvěma protilehlými plochami upevněného vzorku textilie. Množství vzduchu je vztaženo k času a ploše testovaného materiálu. K měření prodyšnosti je používán přístroj SDL ATLAS M02IA, operující s tlakem v rozmezí 10-2500 Pa. Splňuje normy EN ISO 9,237, EN ISO 7,231, EDANA 140,1, DIN 53,887, ASTM D 3,574 a BS 5,636 [23]. Toto měření sice primárně odpovídá vzuchové filtraci, nicméně lze očekávat významný vztah mezi prodyšností a počáteční intenzitou toku kapaliny membránou. Měření prodyšnosti na různých místech membrány zároveň dobře vystihuje její hmotovou stejnoměrnost, což je parametr klíčový pro kapalinovou filtraci.

2.5.3 Pevnost

Pevnostní charakteristikou filtračních membrán není standartní tahová křivka. Zde je nutné testovat vzorek v podmínkách simulujících reálnou aplikaci průtoku kapaliny vzorkem. Při samotné filtraci se membrána opírá podkladovou vrstvou o podpěrnou desku. Při zpětném proplachu však není ničím držena a její stabilita závisí na pevnosti nanovlákněné vrstvy a adhezního spoje k podkladové textilií. K účelu měření pevnosti membrán byl sestaven přístroj WPT15. Vzorek je upnutý do uzavřeného okruhu potrubí bez podkladové mřížky tak, že kapalina proudí pod zvyšujícím se tlakem působícím v opačném směru, než při běžném filtračním procesu, tedy ve směru proplachu. Kapalina tak působí na samotnou membránu, kterou nepodpírá ani pomocná mřížka či vlastní podpůrná textilie. Výstupem testu je tlak při protržení membrány [24].

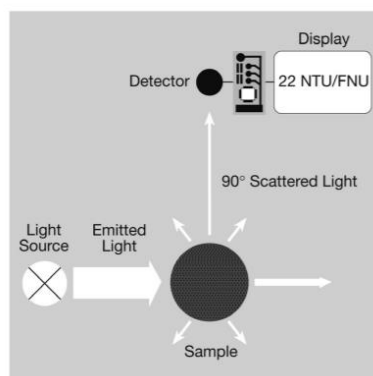
2.5.4 Simulace filtračního procesu

Přístroj LSD119 slouží k ověření filtračních vlastností membrán. Zařízení je konstruováno tak, že na něm lze simulovat běžný membránový filtrační proces pro široké spektrum znečištěných vod. Ve filtračním modulu jsou umístěny dvě membrány funkční stranou proti sobě. Pro zajištění průběžného čištění membrán je připojeno vzduchovací zařízení, generující vzduchové bublinky, které průchodem po povrchu membrán strhávají nečistoty filtračního koláče. Výstupem zařízení je časový průběh průtoku membrán a efektivita zachytu modelových částic či bakterií. Efektivita je ale měřena na externím zařízení, turbidimetru, či v externí biologické laboratoři [24].

2.5.5 Zákal

Kalnost nebo zákal vody lze určit pomocí optického přístroje, turbidimetru. Led dioda vyzařuje do vzorku infračervené záření o vlnové délce 860 nm. Emitované světlo je ve vzorku odraženo zákalem a pod úhlem 90° detekováno fotodiodou. Tento princip je

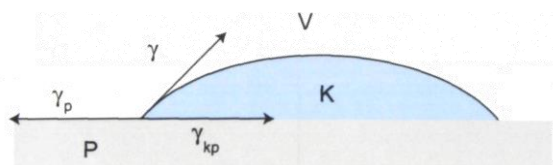
zobrazen v obrázku 17. Vyšší hodnoty tedy značí vyšší zastoupení částic ve vzorku. Turbidimetr TB300 IR měří zákal v rozmezí 0,01-1100 NTU/FTU a řídí se normou ISO 7027.[25]



Obr. 17: Schéma principu měření turbidimetru.[25]

2.5.6 Úhel smáčení

Úhel smáčení úzce souvisí s pojmem povrchového napětí a jeho velikost udává, do jaké míry bude zkoumaný povrch smáčen danou kapalinou [26]. Z obrázku 18 vyplývá, že tento úhel vzniká v soustavě tří fází a to pevné, kapalné a plynné.



Obr. 18: Kapka na rovinném pevném povrchu s vyznačením rovnovážných sil povrchového napětí, kde V značí plyn, K kapalinu a P pevnou látku [26].

Úhel mezi rozhraním kapalina – plyn a pevná látka – kapalina se nazývá úhel smáčení θ . Vztah mezi úhlem smáčení θ a jednotlivými mezifázovými energiemi je dán Youngovou rovnicí

$$\gamma_p = \gamma_{kp} + \gamma \times \cos\theta . \quad (5)$$

Z Youngovy rovnice vyplývá pro úhel smáčení následující vztah

$$\cos\theta = \frac{\gamma_p - \gamma_{kp}}{\gamma} . \quad (6)$$

Kapaliny smáčejíci pevný povrch tvoří ostrý úhel smáčení, $0 < \theta < 90^\circ$, v tomto případě je $\gamma_p > \gamma_{kp}$. Kapaliny tvořící tupý úhel smáčení, $90^\circ < \theta < 180^\circ$, nesmáčí pevný povrch a platí zde $\gamma_p < \gamma_{kp}$ [27].

Způsobů měření úhlu smáčení existuje několik. Mezi nejběžnější v praxi patří měření úhlu smáčení na přisedlé kapce. Kontaktní úhel je určen tečnou v místě kontaktu přisedlé kapky s pevnou látkou. K provedení tohoto testu je potřebné snímací zařízení, mikroskop a pc [27].

3 Experiment

Cílem experimentu je řešení problematiky vývoje nanovláknenných filtračních membrán, tvořených PAN nanovláknennou vrstvou, vhodných ke kapalinové filtraci. Konkrétně v aplikaci čištění odpadních vod k separaci aktivovaného kalu. Cílem experimentu je rovněž optimalizovat parametry přípravy a modifikace PAN nanovláknenných membrán vzhledem k výsledným vlastnostem a sledovat chování použitého materiálu v procesu filtrace vody. Konstrukce membrán včetně materiálů pro laminaci a podkladové vrstvy vycházela z přechozích experimentů a nebyla měněna. Ověřována byla i možnost modifikace PAN nanovláknenných membrán pomocí vrstvy nanovláken polyvinylidenfluoridu (PVDF), nebo formou zátěru roztoku PVDF. Hledaný materiál membrány musí splňovat nároky na životnost, mechanickou a chemickou odolnost, a to při zachování kvalitních filtračních vlastností.

Práce je členěna do několika kapitol. V první části jsou uvedeny výsledky pre-testů, které sloužily k volbě výchozího materiálu. Dále jsou popsány výrobní postupy a charakteristiky samotných filtračních membrán, a také testy, kterým byly tyto materiály podrobeny. V poslední části jsou shrnuty výsledky uvedených testů a celkový výstup práce.

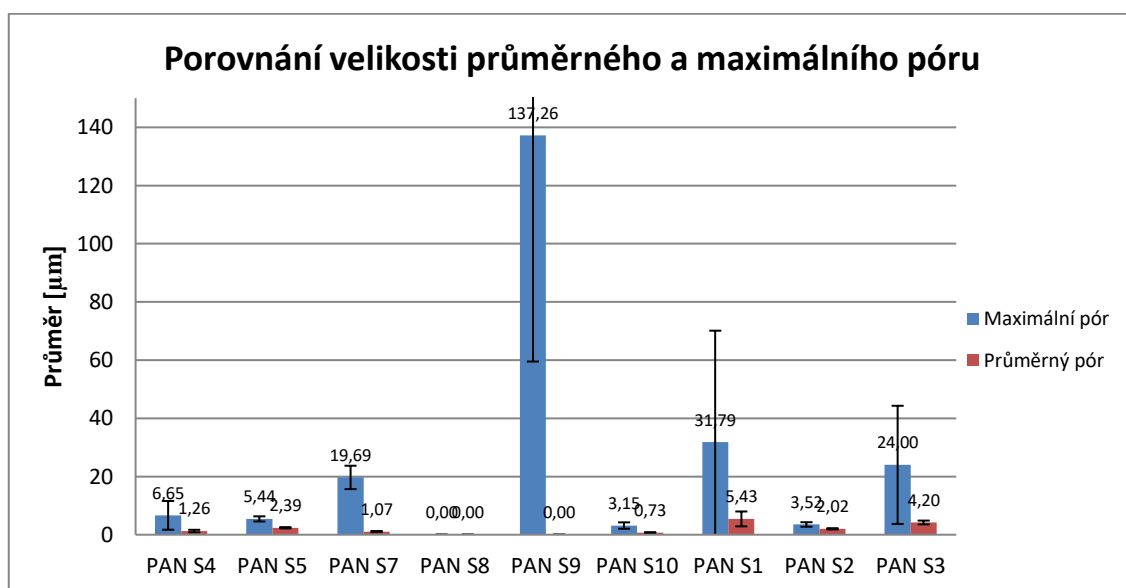
3.1 Volba výchozího materiálu

Na počátku experimentu bylo nutné zvolit optimální vláknennou vrstvu z PAN vyrobenou elektrostatickým zvlákňováním. Tato vláknenná vrstva bude primárním materiálem k výrobě lisovaných membrán. Výchozími materiály, které byly pro experiment k dispozici, byly nanovláknenné vrstvy o různých plošných hmotnostech, vyrobené elektrosinningem na nanospideru z 8% roztoku PAN v DMF. Tuto škálu materiálů bylo nutné proměřit na velikost pórů a vytipovat optimální materiál k vlastnímu experimentu. Bublínkovou metodou na přístroji MACROPULOS 55 byla zjišťována velikost průměrného a maximálního póru těchto materiálů. V tabulce 2 jsou

uvedeny plošné hmotnosti. Zjištěné výsledky z bublinkové metody jsou pak zobrazeny v grafu 1.

Tabulka 2: Výchozí nanovlákněné vrstvy, jejich plošné hmotnosti a velikosti průměrného a maximálního póru.

Vzorek	Plošná hmotnost [g.m ⁻²]	Max. pór [μm]		Střední p'ěr [μm]		koeficient propustnosti [m.Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]	
		Průměr	SD	Průměr	SD	Průměr	SD
PAN S1	1,75	31,79	38,33	5,43	2,56	55,27	7,58
PAN S2	2,67	3,52	0,77	2,02	0,22	35,48	4,82
PAN S3	1,45	24,00	20,30	4,20	0,65	77,04	12,24
PAN S4	3,08	6,65	4,94	1,26	0,43	29,85	13,60
PAN S5	2,14	5,44	0,88	2,39	0,22	28,49	47,06
PAN S7	4,45	19,69	4,02	1,07	0,21	9,91	13,13
PAN S8	1,33					13,80	28,09
PAN S9	0,99	137,26	77,74			89,87	11,87
PAN S10	3,41	3,15	1,09	0,73	0,02	37,15	3,48



Graf 1: Velikost maximálního a průměrného póru výchozích nanovlákněných vrstev.

Z grafu 1 je patrné, že distribuce velikosti póru je výrazně ovlivněna plošnou hmotností. Některé vzorky byly evidentně poškozeny, proto je např. u materiálu S9 velikost maximálního póru řádově vyšší.

Nejlépších výsledků dosahovaly materiály S2, S4, S5 a S10, přičemž materiál s nejužší distribucí velikosti póru byl S10 o velikosti maximálního póru $3,15\ \mu\text{m}$ a středního póru $0,75\ \mu\text{m}$ při plošné hmotnosti $3,41\ \text{gsm}$. Plošná hmotnost nejlépe hodnocených vzorků se pohybuje kolem 2 a 3 gsm . Proto byl stanoven parametr plošné hmotnosti výchozích membránových materiálů dalšího experimentu na $2\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ a $3\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

3.2 Výroba vzorků PAN filtračních membrán

3.2.1 Příprava lisovaných membrán

Pro vlastní experiment byly zvoleny PAN nanovláknenné membrány o plošné hmotnosti $2\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ a $3\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. K přípravě vzorků byla použita nanovláknenná vrstva z PAN o plošné hmotnosti $1\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Tato vrstva byla odebírána z rolí o šíři 50 cm. Pomocí šablony a řezacího nože byly z této role vyřezány čtvercové vzorky o délce hrany 32 cm, které byly posléze vrstveny na sebe dle požadované plošné hmotnosti ve dvou či třech vrstvách.

Lisování nanovláknenných membrán je důležitým krokem v přípravě regenerovatelných filtrů. Lisováním nanovláknenné textilie, ať už jedné vrstvy či více vrstev k sobě, dochází k výrazné strukturní změně. Z pohledu mechanismů filtrace se stává z materiálu objemové filtrace materiál blížící se povrchové filtraci.

Protože nebylo dopředu zřejmé, jak bude PAN vrstva reagovat na proces lisování a laminace, byly připravené navrstvené vzorky dále lisovány dle teplotní řady, aby bylo možné sledovat závislost vlastností výsledné filtrační membrány na teplotě lisování.



Obr. 19: Hydraulický vyhřívací lis HVL 150.

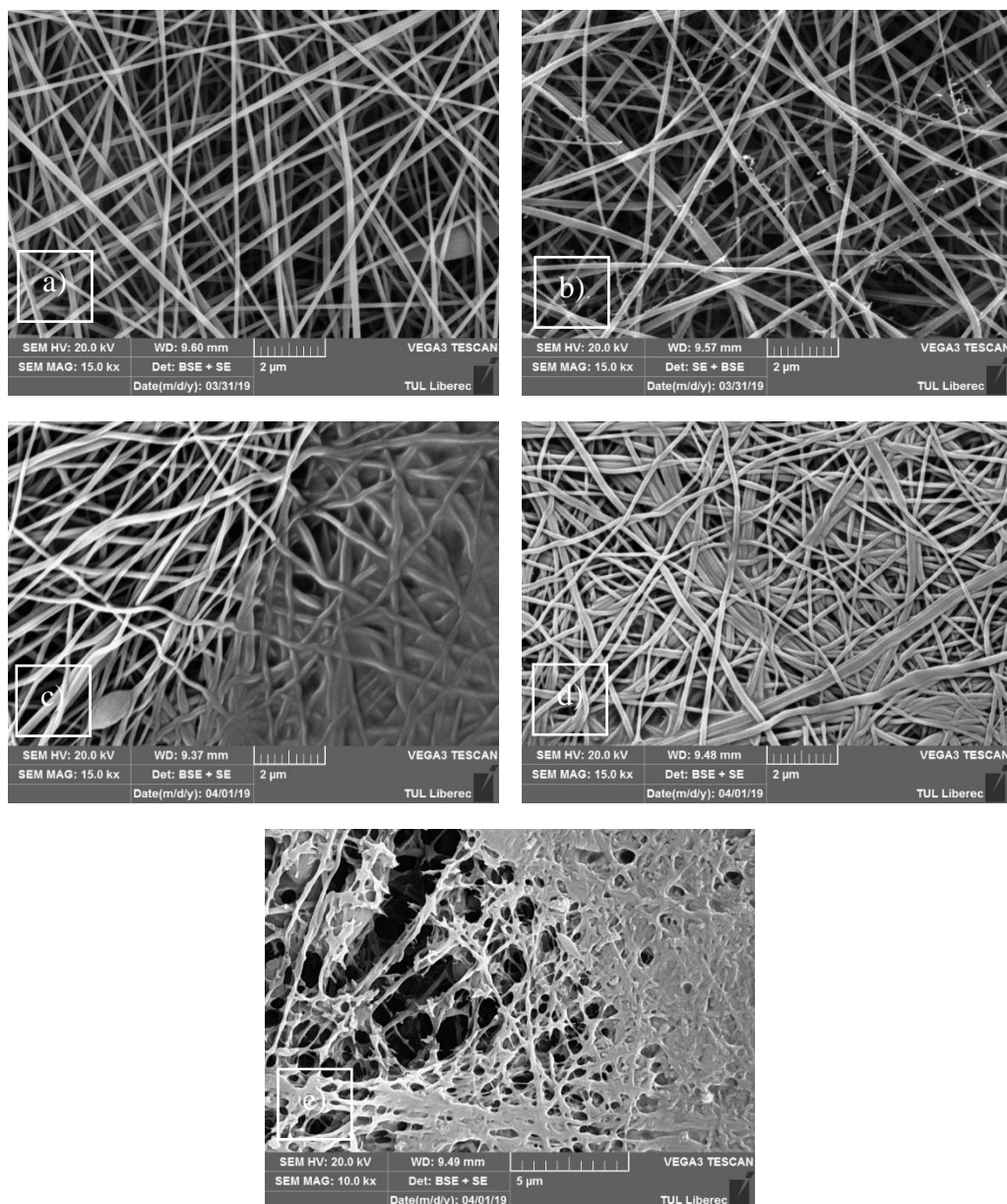
Každá skupina plošné hmotnosti obsahovala vzorky lisované při 120, 130 a 140°C. Lisování proběhlo za tlaku 150 kN. Vzorky byly nejprve na 30s vloženy do lisu (viz obrázek 19) bez zálisu, aby došlo k postupnému prohřátí vrstev a následovala fáze lisování za stanoveného přtlaku po dobu 60s.

3.2.2 Příprava membránových filtrů

Výsledný laminát sestává z lisované nanovlákněné membrány, adheziva a podkladové textilie. Podkladovou textilií je PET spunbond o plošné hmotnosti 100 g.m⁻², pojivem je co-PET adhesive web (spunbond) o plošné hmotnosti 12 g.m⁻². Na spunbond NT bylo položeno adhezivum a laminovaná nanovláknina. Takto připravený sendvič byl vložen do lisu HVL 150, byl 30s prohříván bez tlaku a následně laminován při 16 kN po dobu 120 s při teplotě 130°C. Všechny vzorky byly laminovány za stejných podmínek.

Na obrázcích 20a) až e) jsou uvedeny snímky z rastrovací elektronové mikroskopie několika výše uvedených materiálů. Obrázky 20a) a 20b) zobrazují nanovlákněné vrstvy před lisováním. Další obrázky zachycují již zlamínované membrány. Na obrázku 20c) je zřetelný přelom části zalepené adhesivem a části, kde

jsou nanovlákná volně uložena. Vzorek se zátěrem PVDF má odlišnou strukturu, kdy jsou vlákna částečně obalena tímto roztokem či ve větší míře zalepena.



Obr. 20 : SEM snímky a) nanovlákná PAN, b) nanovlákná PVDF, c) 3gsm, PAN, 130 °C, d) 3gsm PAN + 1gsm PVDF, e) 3gsm PAN + zátěr PVDF

3.3 Měřené parametry a metody

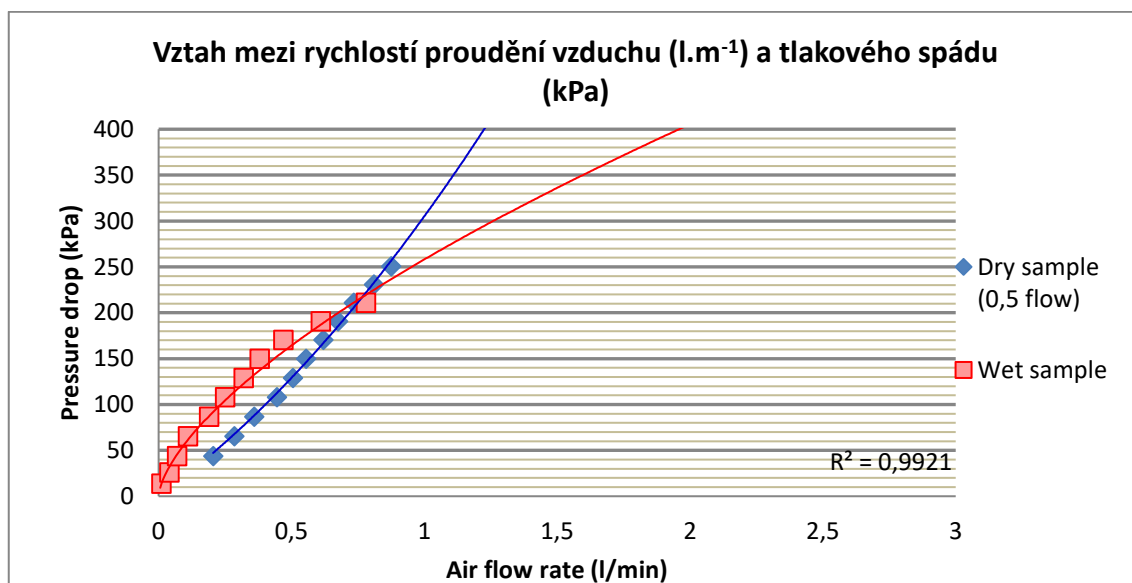
3.3.1 Velikost póru

Velikost průměrného a maximálního póru byla měřena na přístroji MACROPULOS 55, uvedeného v obrázku 21. Byly vysekány kruhové vzorky o průměru 47 mm. Kruhový vzorek byl vložen do čelistí, překryt ochrannou mřížkou a zašroubován tak aby byl uzavřen vzduchový okruh přístroje. Vzduch přitékající ke vzorku byl ručně upravován s příbytkem 0,25 bar.



Obr. 21: Porozimetr MACROPULOS 55.

Nejprve byla proměřena charakteristika suchého vzorku, a to do 3 barů. Tlak byl snížen na nulu a na mřížku, pod kterou byl vložen vzorek bylo nanášeno malé množství ethylenglykolu, který vzorek dokonale smočil. Po smočení vzorku byl celý proces opakován, s tím rozdílem, že na počátku měření byla nejprve zaznamenána přesná hodnota tlaku, při které byla naměřena první zaznamatelná hodnota rychlosti průtoku vzduchu za vzorkem, tedy hodnota $0.01 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$. Tento údaj udává velikost největšího póru u nějž je zapotřebí nejnižšího tlaku k vytlačení kapaliny. Test je ukončen v okamžiku, kdy se protne křivka průběhu suchého a křivka průběhu smočeného vzorku. Pro ilustraci je v obrázku 22 uveden příkladový průběh tlakového spádu při konstantním přírůstku rychlosti proudění vzduchu.



Obr. 22: Příklad průběhu měření velikosti póru na přístroji MACROPULOS 55.

3.3.2 Prodyšnost

Prodyšnost byla měřena přístrojem Atlas M01A (obrázek 23) na šesti místech v ploše napříč celým vzorkem membrány při 200 Pa na 20 cm² plochy.



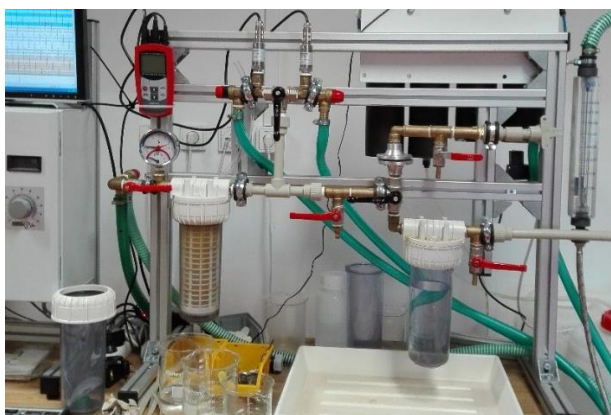
Obr. 23: Přístroj Atlas M01A k měření prodyšnosti.

3.3.3 Kontaktní úhel smáčení

U všech uvedených materiálů byl měřen kontaktní úhel smáčení na přístroji KRÜSS DSA30E. Úhel smáčení úzce souvisí s povrchovým napětím materiálů a na základě znalosti kontaktního úhlu smáčení lze odhadnout následné chování materiálu v kontaktu s danou kapalinou. Vzorky byly před samotným měřením vloženy do vody, kde na ně působil ultrazvuk po dobu 1 minuty aby byl jejich povrch čistý a zbavený všech zbytkových chemikálií z výroby a mastnoty. Suché očištěné vzorky byly následně proměřeny v deseti místech za použití vody o povrchovém napětí $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

3.3.4 Pevnost

Pevnost membrán byla měřena na přístroji WTP 15 (v obrázku 24). Přístroj je konstrukčně řešen tak, že je možné měřit pevnost samotné membrány v již zhotoveném laminátu. Kruhový vzorek je vložen mezi čelisti, které jsou následně náležitě zajištěny tak, aby došlo k dokonalému utěsnění. Vzorek je vložen funkční membránou nahoru. Kapalina je přiváděna zespodu, membrána tedy není při zatěžovacím procesu ovlivňována jiným materiálem, a to ani samotnou podkladovou spunbond textilií. Tlak vyvíjený na vzorek je odečítán a softwarem zaznamenáván do časového průběhu. V okamžiku, kdy dojde k prvnímu porušení membrány, začne tlak klesat a test je ukončen. Pevnost každého vzorku je poté odečtena z křivky tam, kde dosahuje křivka maxima.



Obr. 24: WTP 15, přístroj k měření pevnosti.

3.3.5 Simulace filtračních vlastností

Na základě předchozích měření mechanických vlastností a velikostí průměrného póru, byly ke stanovení filtrační účinnosti vybrány pouze vzorky o plošné hmotnosti 3 gsm. Vzhledem k časové náročnosti testu byly od každého materiálu měřeny dva vzorky.

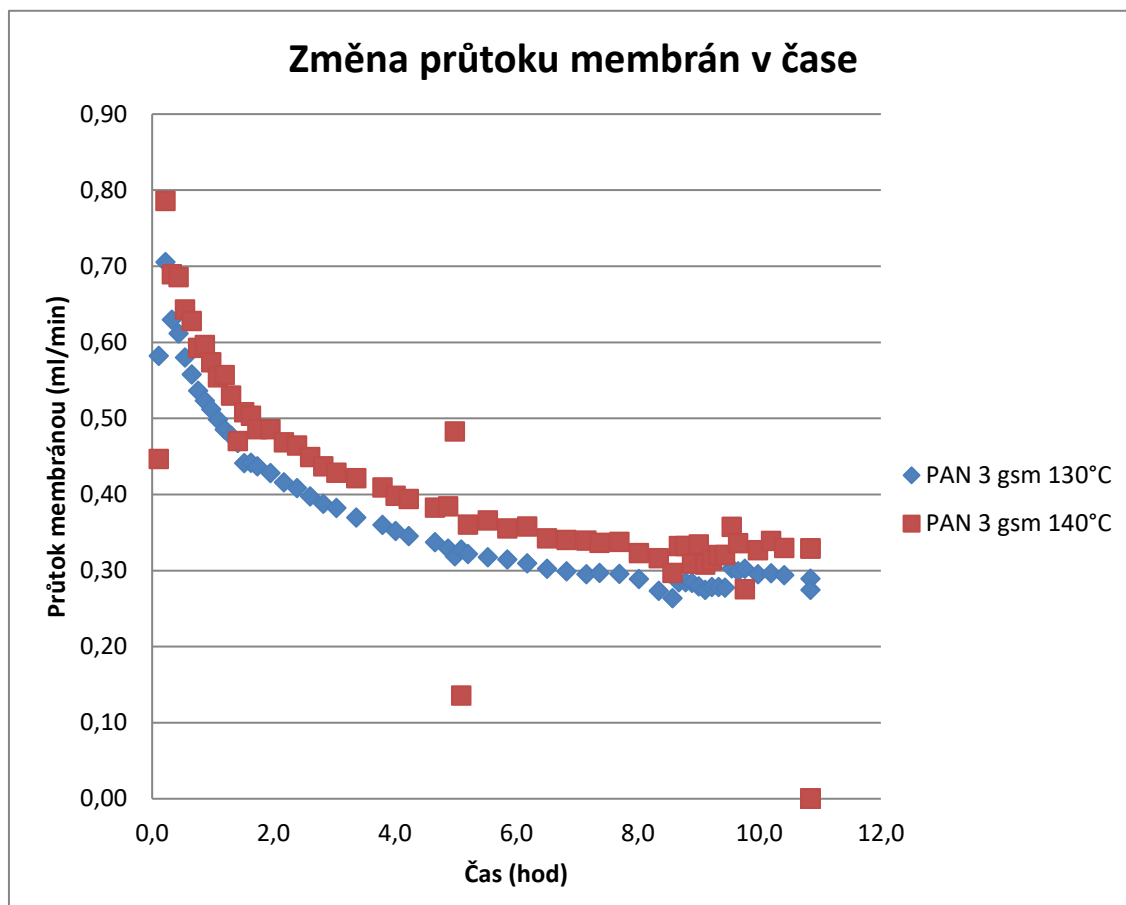
Přístroj LSD119 v obrázku 25, je konstruován tak, že při jednom měření jsou ukotveny v čelistech dva vzorky proti sobě. To umožňuje testovat najednou dva různé materiály. Vzorky byly do čelistí upevněny v náhodném pořadí tak, že byly současně testovány vždy dva odlišné materiály.



Obr. 25: Přístroj simulace filtračního procesu LSD119.

Sledovanými parametry, které byly udržovány v průběhu testování na podobné hladině, byly: tlak před filtrací, tlak za každým filtrem a průtok. Časový režim filtračního cyklu

byl nastaven na 5 min filtrace a na 1,5 min. zpětného proplachu. V pravidelných intervalech, vždy v průběhu režimu zpětného proplachu, byly váženy nádoby s permeáty z obou filtrů. Z příbytků váhy v čase byl určen průběh celého procesu filtrace, tedy míra intenzity toku (více v grafu 2).



Graf 2: Příklad průběhu celého testu filtračního procesu na přístroji LSD119.

V delších časových intervalech byly odebírány vzorky permeátů pro turbidimetr, ke stanovení míry zákalu. Vedle časového průběhu průtoku jednotlivých membrán je výstupem simulace filtračního procesu i jejich účinnost.

Délka jednoho testovacího cyklu činila zhruba 12 h, v závislosti na rychlosti ustálení intenzity toku. V grafu 2 je pro upřesnění uveden typický průběh filtračního procesu. Po začátku filtrace dochází k ucpávání pórů a s tím spojenému poklesu průtoku membrán. K zanášení pórů však dochází jen po jistou dobu, která se u jednotlivých typů materiálů liší. Při filtraci dochází k současnému čištění a regeneraci membrán. Díky těmto procesům je zajištěno, že k zanášení membrán dochází jen do jisté meze, na které

se jejich průtok ustálí, zde začíná reálný filtrační proces. V grafu 2 k ustálení došlo zhruba kolem 7. hodiny filtračního procesu. Počáteční klesající fáze filtračního procesu se z vyhodnocování výsledků vyjímá. Hodnoty, se kterými je pracováno dále a které slouží k vlastnímu vyhodnocení testu, jsou pouze hodnoty ustálené fáze.

Jeden měřicí cyklus většinou trval přerušovaně dva až tři dny. Vybočující měření jsou způsobená přerušením testu, kdy membrána vyschne a při následném obnovení filtrace trvá jistou dobu, než se vrátí hodnoty do standardních mezí. Z hodnocení materiálů byla taková data vyňata.

3.3.5.1 Příprava kalové vody

K měření účinnosti filtrace byla použita standardizovaná voda, která byla připravena před každým cyklem měření v objemu 4 litrů. Její složení odpovídalo jak velikostí částic, tak povrchovým napětím vodě v biologické fázi čištění odpadních vod. Koncentrace částic používaná pro testy byla v době realizace této práce menší, než pro vodu s aktivovaným kalem.

Kalová testovací voda sestávala z destilované vody, 4% isopropanolu a $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$ částic z polystyrenu o průměru $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ s monodispersní distribucí. Povrchové napětí vody bylo 50 mN.m^{-1} .

3.3.6 Zákal

V průběhu testu účinnosti filtrů byly odebírány vzorky jak permeátů, tak kalové vody. Protože i destilovaná voda obsahuje určité množství částic, bylo proměřeno odpovídající množství vzorků destilované vody, ze které byla připravována voda kalová.

Vzorky byly odebírány do skleněných standardizovaných lahvíček, které byly řádně utěsněny a vloženy na 5 až 10 s do ultrazvuku. Ultrazvuk zajistil rovnoměrné rozmístění částic v permeátu, rozbití shluků a odstranění vzduchových bublin, které

mohou zkreslovat měření. Osušená a očištěná lahvička byla vložena do turbidimetru TB300 IR. Přístroj pomocí infračerveného záření a citlivé optického snímače vyhodnotil počet nerozpuštěných částic ve vzorku. Z výsledků turbidimetru byly vypočteny efektivita filtračního procesu jednotlivých membrán.

3.4 Výroba vzorků PAN filtračních membrán povrchově upravených PVDF

Při předchozích experimentech trvajících až jeden rok provozu membrány v reálném prostředí se ukazuje vhodnost použití materiálu s nízkou adhezí. Nízká adheze nečistot na membránu prodlužuje její životnost a snižuje frekvenci promývání a chemického čištění membrán. Nevýhodou samotných hydrofobních materiálů (např. PVDF) je však jejich vysoký odpor vůči toku kapaliny. To vede k nutnosti kombinovat materiály hydrofilní a hydrofobními. Proto se následující část experimentu věnuje povrchové úpravě PAN membrán, jejímž hlavním účelem bylo zlepšení filtračních vlastností, a to především udržení intenzity toku i filtrační účinnosti při snížení adheze nečistot na povrchu. Předpokladem použití právě PVDF bylo i zlepšení mechanické odolnosti.

Nejlepších výsledků při simulaci filtrace dosahovala membrána laminovaná při 120°C. V porovnání s membránami laminovanými při 130° a 140°C dosahovala nejvyšší intenzity toku, jejíž hodnota se ustálila na 0,36 l/min/m² při nejvyšší efektivitě filtrace 96%. Na základě těchto výsledků byl pro následující experiment zvolen právě materiál PAN 3 gsm laminovaný při 120°C.

Povrchová úprava PAN membrán byla provedena dvěma způsoby. V obou případech se jednalo o finalizaci povrchu polymerní vrstvou PVDF.

První možností úpravy povrchu byl zátěr 6% roztokem PVDF v DMF již připravené PAN laminované membrány. Takto připravený roztok obaluje nanovlákná, aniž by výrazně zaplňoval mezivláknenné póry.

Druhou možností pak lisování 1 gsm nanovláknenné PVDF vrstvy na povrch PAN nanovláknenné vrstvy o plošné hmotnosti 3 gsm. Pro druhou formu úpravy bylo nutné vyrobit nový laminát. Obdobně, jako při výrobě čistě PAN membrán (kapitola 3.2.),

byla připravena nejprve nanovláknenná vrstva sestávající z 2x1,5 gsm PAN, celkově tedy cílených a výše testovaných 3 gsm a jako svrchní vrstva byla přidána nanovláknenná textilie o plošné hmotnosti 1 gsm z PVDF, zvlákněna rovněž na nanospideru. Takto připravený sendvič byl vložen do lisu na 30s prohřev a následný 60s zális při 120°C a tlaku 150kN. Lisovaná membrána byla stranou PAN přiložena na adhezivum a podkladovou spunbond textilií a opět vložena do lisu. Materiálové složení SB a adheziva je totožné s předchozími čistě PAN vzorky. Laminace proběhla při 16kN po dobu 120s s předchozím 30s prohřevem vrstvy, stejně jako při výrobě čistě PAN membrán.

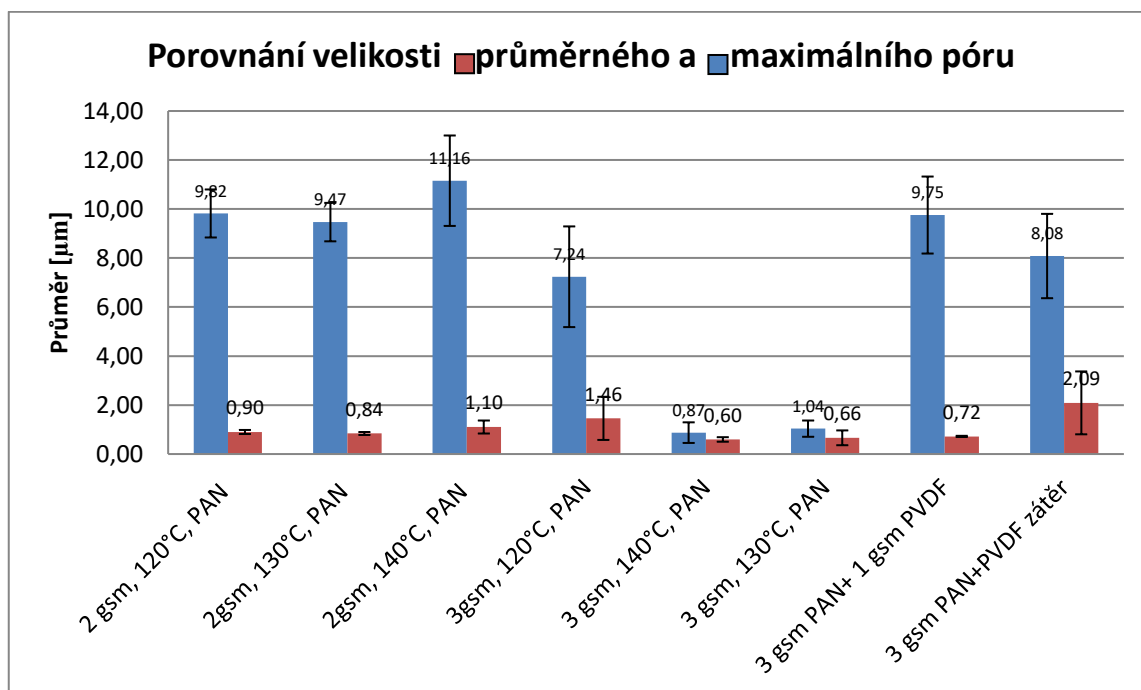
Vzorky povrchově upravených membrán byly podrobeny stejným testům, jako vzorky z PAN. Měřené parametry a metody tedy odpovídají kapitole 3.3.

3.5 Výsledky

V této kapitole jsou uvedeny všechny výsledky jak čistě PAN membrán, tak i membrán povrchově upravených PVDF. Výsledky tedy nejsou seřazeny chronologicky, ale souhrnně tak, aby bylo možné lehce porovnat všechny testované materiály.

3.5.1 Velikost pórů

V grafu 3 jsou uvedeny výsledky velikosti průměrného a maximálního póru všech sledovaných materiálů. Každý sloupec v grafu představuje průměrnou hodnotu tří měření.



Graf 3: Velikost maximálního a průměrného póru.

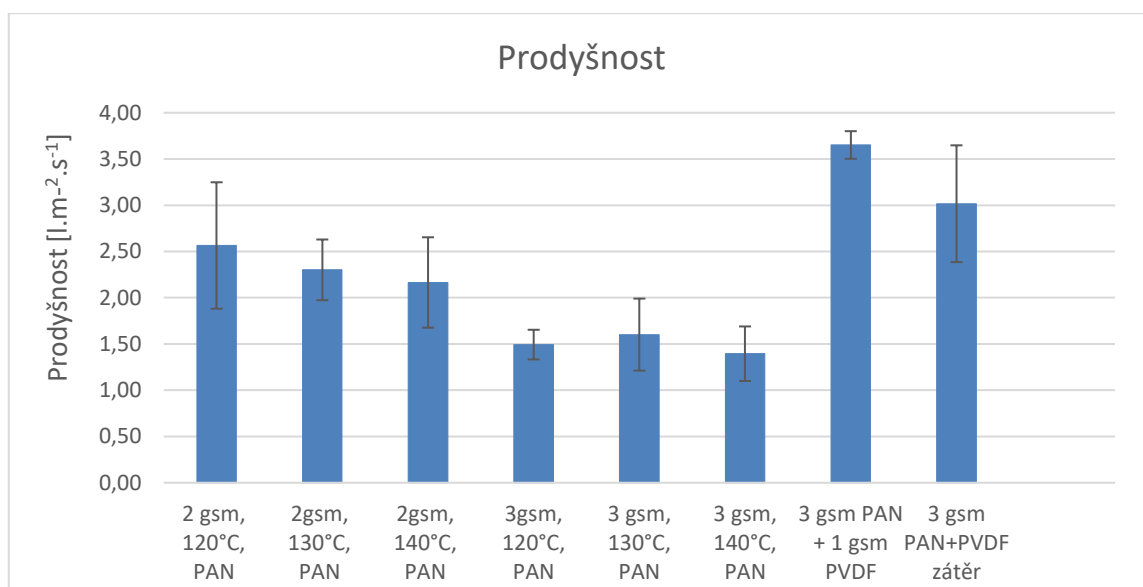
Velikost póru vzorků o plošné hmotnosti 2 gsm není zjevně ovlivněna teplotou. U vzorků 3 gsm ale klesající trend existuje. Materiály 3 gramových vzorků lisovaných při 130° a 140°C vykazují značnou uniformitu v distribuci velikosti póru. Nejužší distribuce a zároveň nejmenší průměrný pór byl naměřen u vzorků 3 gsm lisovaných při 140°C. Vzorek lisovaný při 120°C ukazuje na širší distribuci, přesto je s tímto materiálem nadále v experimentu pracováno.

Vzorky s plošnou hmotností 2 gsm mají všechny nezávisle na teplotě lisování širokou distribuci velikosti pórů a na základě tohoto měření byly pro následný stěžejní experiment simulace filtračních vlastností vyloučeny.

Hodnoty maximálních pórů obou povrchově upravených materiálů přesahují 8 micronů. Naopak hodnota průměrného póru laminovaného vzorku z PVDF nanovláken je velmi nízká. Ve srovnání s původním materiálem 3gsm, PAN 120°C, je velikost průměrného póru zhruba poloviční. Chybové úsečky a vyšší hodnoty velikostí pórů materiálu s PVDF zátěrem ukazují na poškození materiálu.

3.5.2 Prodyšnost

Měření prodyšnosti je v případě membrán určených k filtraci vody jen orientační a může být zavádějícím faktorem. Prodyšnost vzduchu totiž nekoreluje přesně s propustností membrán. Ve vodním médiu se vzorky chovají odlišně a velmi záleží na úhlu smáčení resp. povrchovém napětí konkrétního materiálu. Z uvedených výsledků v grafu 4 vyplývá, že na prodyšnost v tomto případě nemá vliv teplota. Při porovnání skupin vzorků PAN 2 gramových a 3 gramových lze říci, že prodyšnost ovlivňuje plošná hmotnost materiálu.

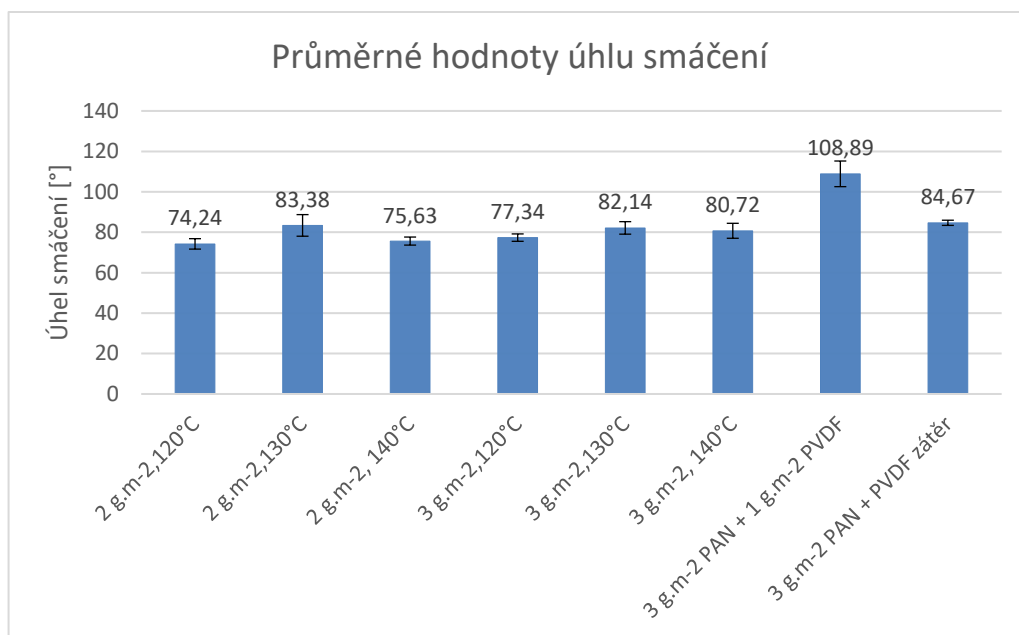


Graf 4: Průměrné hodnoty prodyšnosti se směrodatnými odchylkami.

Vzorky PAN povrstvené PVDF mají proti 3 gramovým PAN vzorkům více než dvojnásobnou prodyšnost. Jak ale potvrdila simulace filtračních vlastností (níže v kapitole 3.5.4.), nemá tento parametr vliv na průtočnost. Rozdíl ve výsledcích prodyšnosti dvou materiálů povrstvených PVDF není statisticky významný, nicméně větší chybová úsečka materiálu se zátěrem odpovídá i výsledkům velikosti póru (grafu 3). Vyšší hodnoty průměrného póru a následně i větší rozptyl průměru prodyšnosti ukazují na významnější poškození materiálu. Detailní informace jsou uvedeny v příloze v tabulce A.

3.5.3 Kontaktní úhel smáčení

Výsledky měření kontaktního úhlu jsou uvedeny v grafu 5, který zahrnuje všechny zkoumané materiály včetně 2 gramových vzorků a vzorků s PVDF povrchovou úpravou. Detailní výsledky jsou uvedeny v příloze v tabulce D. Pokud by měly být výsledky děleny dle 90° kritéria, vybočuje pak pouze jeden materiál, a to vzorek s laminovanou 1 gramovou vrstvou PVDF. Z hlediska afinity k vodě patří PVDF do skupiny hydrofobních polymerů a výsledek laminovaného vzorku tomu odpovídá. Vzorek upravený PDVF zátěrem ale svým kontaktním úhlem smáčení spadá do hydrofilní kategorie. Rozdíl ve výsledcích dvou PVDF vzorků může být způsoben povrchem zátěru, jehož mikrostruktura se od vlákenné vrstvy liší a může ovlivnit tvar přisedlé kapky.



Graf 5: Průměrné hodnoty úhlu smáčení všech materiálů.

3.5.4 Simulace filtračního procesu

Optimální poměr sledovaných parametrů byl pozorován u membrány, jejíž funkční nanovlákněná vrstva byla lisována při teplotě 120°C. Tato membrána vykazuje stabilní míru účinnosti filtrace 96% při intenzitě toku ustálené na 0,36 l.min⁻¹.m⁻². Jak se ukázalo, membrány lisované při vyšších teplotách (130° a 140°C) nedosahovaly jednak

přijatelné míry průtoku, a i při nižším průtoku byla jejich efektivita (v grafu 7 níže) stejná či nižší než u membrány lisované při 120°C. Výsledky simulace filtračního procesu jsou uvedeny v tabulce 3.

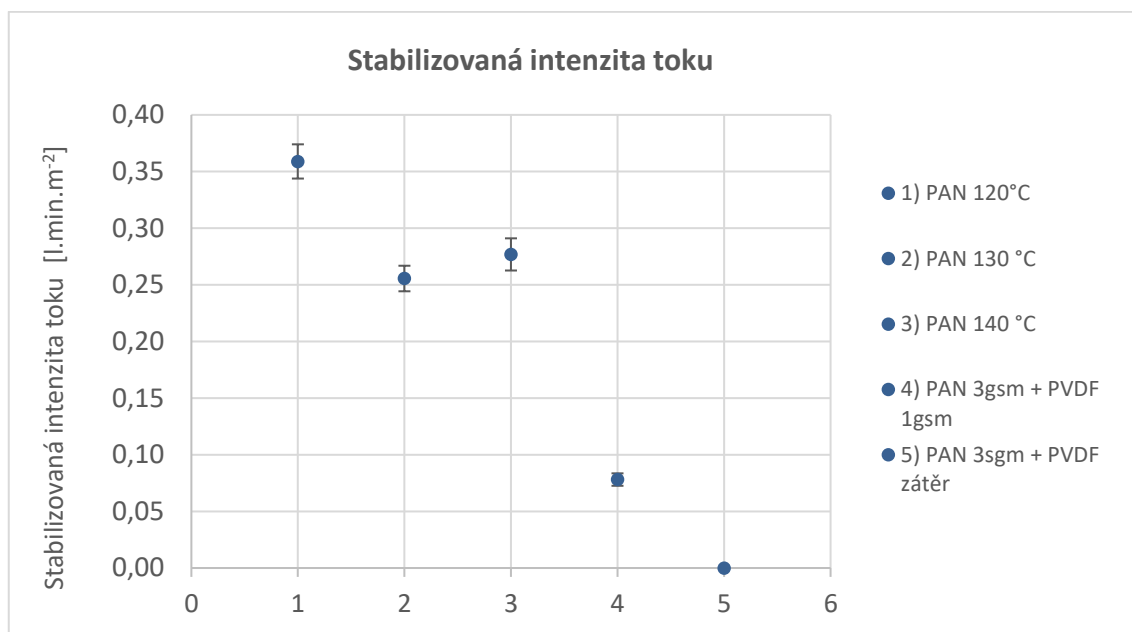
Tabulka 3: Souhrnné výsledky simulace filtračních vlastností PAN membrán a povrchově upravených membrán PAN+PVDF.

Materiál		Tlakový spád [kPa]	Stabilizovaná intenzita toku [l.min ⁻¹ .m ⁻²]		Účinnost [%]	
			Průměr	SD	Průměr	SD
1	PAN 120 °C	11,03	0,36	0,015	96,36	2,85
2	PAN 130 °C	8,54	0,26	0,01	96,35	1,89
3	PAN 140 °C	8,88	0,28	0,01	94,56	4,91
4	PAN + PVDF 1gsm	15,15	0,08	0,01	91,33	6,56
5	PAN + PVDF zátěr	15,20	0,00	0,00	-	-

3.5.4.1 Intenzita toku

Simulace filtračních vlastností ukázala, že distribuce velikosti póru není zásadním ukazatelem. Membrány lisované při 120 a 130°C dosahují téměř stejné účinnosti filtrace částic o průměru 0.5μm, nicméně průtok 130°C membrány je velmi slabý. Nejlépe se tedy jeví membrána lisovaná při 120°C a to i přes skutečnost, že její maximální pór má velikost kolem 7 μm. Zde je možné argumentovat tím, že naměřených 7,24 μm (viz graf 3) se vztahuje pouze k několika největším pórům, které se brzy po spuštění filtračního procesu ucpou a následně filtruje již homogenní vláknenná vrstva.

Intenzity toku jsou evidentně ovlivněny teplotou lisování membrán. V grafu 6 lze pozorovat u první tří vzorků klesající trend, kde rozdíl mezi lisováním při 130° a 140°C není významný. Tyto dva materiály měly zhruba dvakrát menší velikost průměrného póru, to může být příčinou slabších průtoků, kdy je struktura příliš uzavřená.



Graf 6: Průměr stabilizované intenzity toku s chybovými úsečkami PAN membrán a membrán PAN+PVDF.

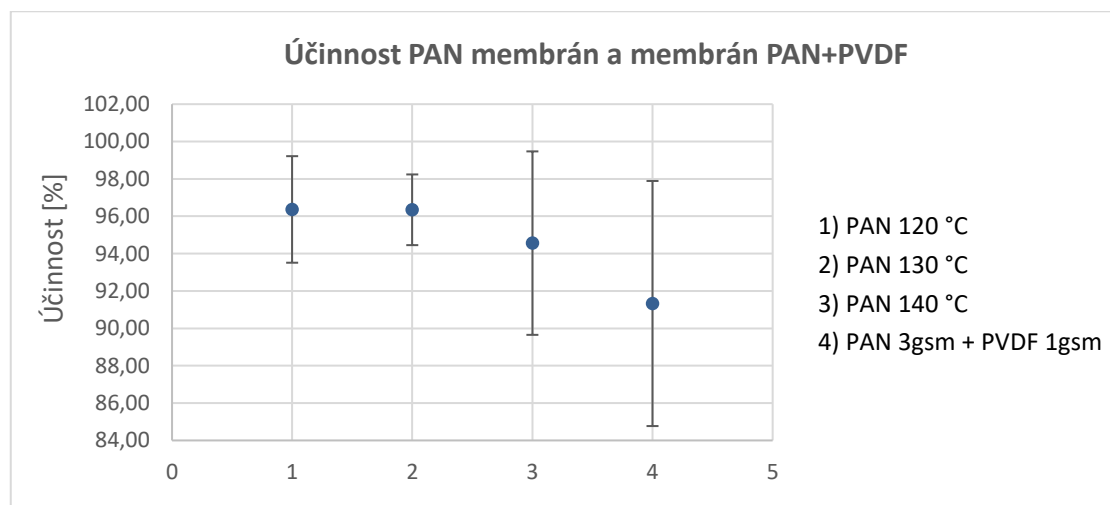
Simulace filtračního procesu ukázala, že povrchová úprava PAN membrán vrstvou PVDF nebyla příliš úspěšná. Vzorek s lisovanými nanovlákný PVDF, dosahoval velmi nízké hodnoty průtoku, který se ustálil na 0,08 l/min/m². Vzorek upravený PVDF zátěrem i při relativně vysokém transmembránovém tlaku nepropustil žádnou kapalinu (bod 5 v grafu 6).

Z výsledků simulace filtračního procesu vyplývá, že při daných podmínkách filtrace je optimálním materiálem membrána z PAN nanovláken lisovaných při 120 °C. Na druhé straně stojí membrány povrchově upravené PVDF, které dosahovaly buďto velmi slabých či nulových průtoků. Tento propad je dán do jisté míry povrchovým napětím polyvinilidenfluoridu, který je hydrofobní. Tento problém lze řešit dvěma cestami: Buď aplikací na silně znečištěné vody s nízkým povrchovým napětím (šedé vody s povrchově aktivními látkami, oplachovými vodami, apod.), nebo zvýšením tlaku. Je možné, že v případě navýšení transmembránového tlaku by tyto membrány mohly fungovat. Navýšením tlakového spádu ale roste i cena provozních nákladů, proto je otázkou vhodnou k dalšímu řešení, jakou reálnou životnost mají výše sledované membrány.

3.5.4.2 Účinnost

Z hodnot zákalu přefiltrované, 100% znečištěné a destilované vody byly vypočteny efektivita, neboli účinnosti jednotlivých filtračních membrán. Tyto hodnoty jsou již uvedeny v tabulce 3 v pravé části a níže jsou pak zobrazeny v grafu 7.

Graf 7 uvádí výsledky jen čtyř materiálů. Jak už plyne z uvedených výsledků intenzity toku, materiál s PVDF zátěrem nepropustil při filtraci žádnou kapalinu. Proto u něj nebylo možné naměřit efektivitu filtrace.

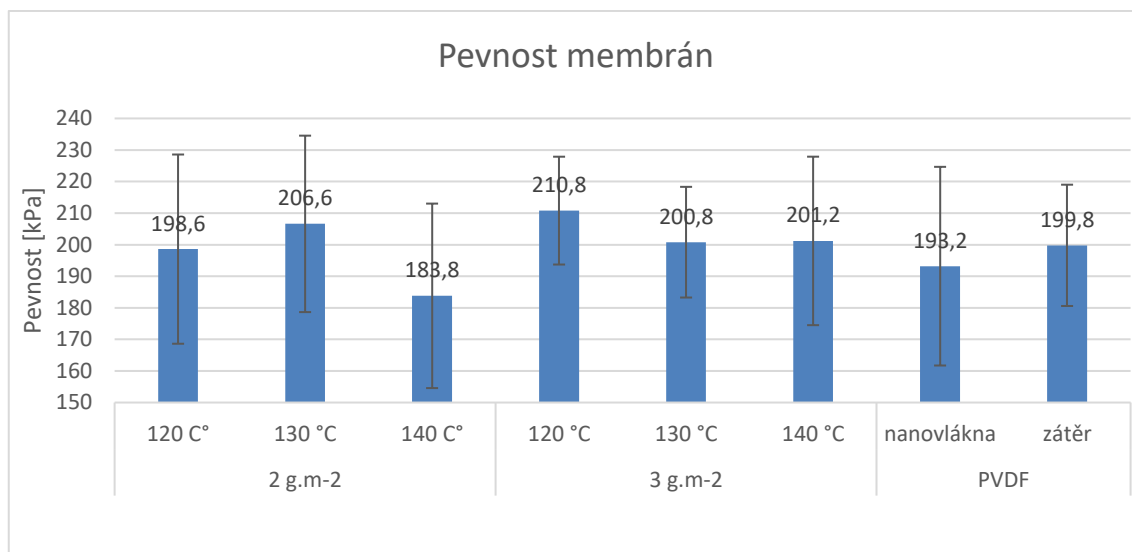


Graf 7: Výsledné efektivita filtračních membrán při simulacním filtračním procesu na LSD119.

Ze statistického hlediska nejsou rozdíly výsledků efektivita filtrace signifikantně odlišné. Z pohledu filtrace ale výsledné hodnoty ve většině případech významné jsou. Pro hodnocení filtrace jsou obvykle důležitější minimální hodnoty, tedy spodní hranice odchylek. PAN membrány (v grafu 7 hodnoty 1 až 3) vykazují kvalitní filtrační vlastnosti. V případě Membrány lisované při 140 °C je průměrná účinnost filtrace 94,56 %. Chybové úsečky ale naznačují, že v případě tohoto materiálu jsou naměřená data poměrně rozptýlena a efektivita tudíž v čase kolísá. Průměrná účinnost vzorků lisovaných při 120 °C a 130 °C je téměř identická, pohybuje se kolem 96,3 %.

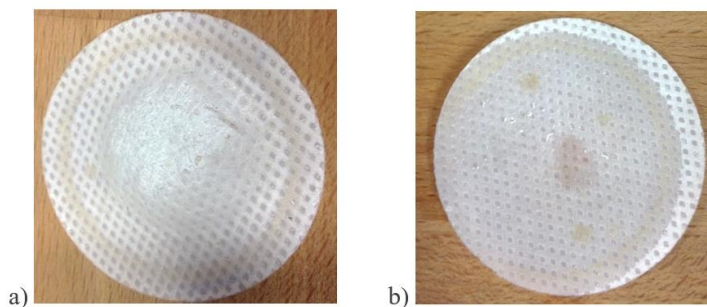
3.5.5 Pevnost

V grafu 8 jsou uvedeny průměrné hodnoty pěti měření se směrodatnými odchylkami. Všechna naměřená data oscilují kolem hodnoty 200 kPa. Rozdíly hodnot nejsou statisticky významné, nicméně všechny materiály dosahují vysoké pevnosti. Výše tlaku při zpětném proplachu by neměla překročit 100 kPa, spíše se pohybuje níže.



Graf 8: Průměrné hodnoty pevnosti filtračních membrán naměřené na zařízení WTP 15.

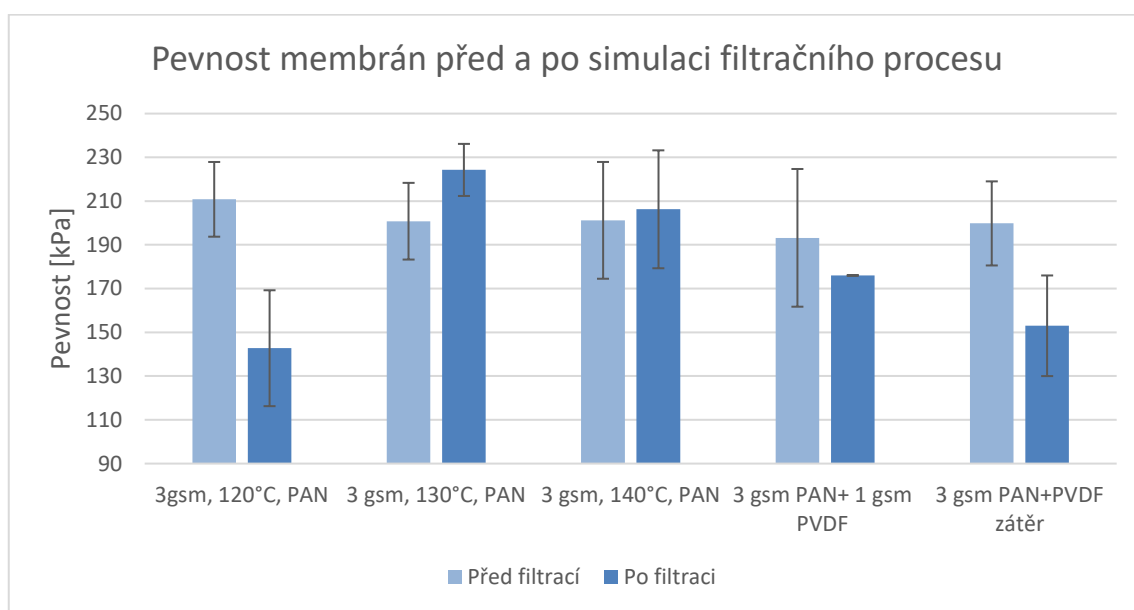
V průběhu měření bylo patrné, že u laminátů dochází k odlišným odezvám na tlak vyvinutý kapalinou. U všech vzorků o plošné hmotnosti 2 gsm nastala lokální delaminaci. Membrána se oddělila od podkladového materiálu, a došlo k jejímu vytažení a následnému prasknutí (obrázek 26a). Jediný materiál, u kterého k delaminaci nedošlo, byl 3 gramový vzorek s PAN membránou lisovanou při 140 °C, v obrázku 26b). V případě nutnosti zvýšení pevnosti tedy lze řešit dále parametry laminace.



Obr. 26: Materiál po testu pevnosti na přístroji WST a) delaminovaný vtorek 2 gsm při 130°C b) vzorek 3 gsm 140°C.

3.5.6 Pevnost před a po simulaci filtračních vlastností

Po ukončení filtračního cyklu na LSD bylo možné tytéž vzorky otestovat na pevnost. Pro snazší porovnání výsledků jsou v grafu 9 ve světlých sloupcích uvedeny pevnosti materiálů, které již byly prezentovány v grafu 8. Detailní informace k pevnosti jsou uvedeny v příloze v tabulkách B a C. Tmavé sloupce udávají hodnoty pevností vzorků, které byly vystaveny působení kalové vody pod tlakem při filtračním cyklu, který trval v průměru 10,5 hodiny.



Graf 9: Pevnosti před a po simulaci filtračních vlastností.

Významný rozdíl v pevnosti před a po filtračním procesu byl zaznamenán u materiálu 3gsm, 120°C, PAN. Výsledek pevnosti po filtraci je průměrem pouhých čtyř hodnot u PAN materiálů a dvou hodnot u PAN+PVDF materiálů. Tyto hodnoty vykazují velkou variabilitu bez zřejmého důvodu. Takto výrazný pokles pevnosti by bylo možné odůvodnit delaminací materiálu, která je zachycena v obrázku 2a). Dalším důvodem může být chybné ukotvení či poškození vzorku. Během filtračního procesu dochází v době zpětného proplachu k obdobnému namáhání membrány, jako při testu pevnosti. Protože se membrána delaminuje, dojde tak k rychlejšímu opotřebení a snazšímu

poškození samotné membrány. Pevnost sice ani po namáhání neklesla pod hodnotu 100 kPa, nicméně bude třeba se tomuto parametru dále věnovat při poloprovozních delších testech. V praxi může hodnota zpětného tlaku dosahovat 50-70 kPa.

4 Závěr

Předmětem práce bylo studium vlivu materiálu na filtrační vlastnosti nanovláknenných membrán. Hodnoceným polymerním materiálem byl polyakrylonitril a polyakrylonitril povrstvený polyvinilidenfluoridem. V experimentu bylo sledováno několik proměnných, kterými byly plošná hmotnost nanovláknenných vrstev, teplota lisování nanovláknenných vrstev a následný typ povrchové úpravy polymerem PVDF.

V prvním kroku experimentu byly zvoleny dvě optimální plošné hmotnosti PAN nanovláknenných vrstev, a to na základě bublinkové metody stanovující velikosti pórů. Bylo zjištěno, že materiály o plošné hmotnosti kolem 2 a 3 g.m⁻² nejlépe splňují kritéria úzké distribuce velikosti pórů a nízkých průměrů velikosti pórů.

Následovala výroba vlastních laminovaných membrán, které se lišily jak plošnou hmotností, tak i teplotou laminace nanovláknenných vrstev. Laminované membrány byly testovány na velikosti pórů, pevnost, prodyšnost a úhel smáčení. Na základě těchto testů byla za optimální materiál vyhodnocena skupina PAN membrán o plošné hmotnosti 3 g.m⁻². S touto skupinou membrán byl proveden klíčový test experimentu, a to simulace filtračního procesu. Ze simulace filtračních vlastností vyplynulo, že vhodným materiálem je laminát 3 g.m⁻² PAN lisovaného při 120 °C. Tento vzorek dosahoval nejlepší efektivity filtrace 96,36% za nejvyššího průtoku při 0,36 l.min⁻¹.m⁻² při 11 kPa tlakového spádu.

V poslední fázi experimentu byl sledován vliv povrchové úpravy nejlépe hodnoceného materiálu 3 g.m⁻² PAN lisovaného při 120 °C. Povrchová úprava byla provedena dvojím způsobem, a to zátěrem roztoku PVDF a laminací PVDF nanovláknenné vrstvy.

Z výsledků vyplývá, že PVDF povrchová úprava není vhodná k fitraci pro slabě znečištěnou testovací kapalinu za stanovených podmínek přístroje LSD119. PVDF je v MBR běžně používaným polymerem, k optimálnímu filtračnímu procesu je ale nutné zvýšit transmembránový tlak a případně i snižovat povrchové napětí filtrovaného média. Dalším vývojem přístroje, který již není součástí této práce byl zvýšen působící tlak

trojnásobně. V těchto podmínkách membrány s vrstvou PVDF vykazují dostatečnou intenzitu toku.

Výstupem experimentu je nalezení PAN nanovlákného laminátu, který by mohl uspět mezi komerčně využívanými membránami. Je to materiál složený z podkladové PET netkané textilie, co-PET adhesiva a PAN nanovlákné vrstvy o plošné hmotnosti 3 g.m^{-2} , lisované při teplotě 120°C .

Vzorky s povrchovou úpravou PVDF nelze použít za stejných provozních podmínek, jako membrány z PAN. Nasvědčují tomu výsledky simulace filtračního procesu, kdy i při vyšším tlakovém spádu propustily PVDF membrány minimum či žádné množství filtrovaného média.

Z experimentální části vyplývá hned několik možných směrů vývoje a podnětů k dalšímu výzkumu. První otázkou je do jaké míry bude materiál PAN 3gsm, 120°C mechanicky stálý a jaká bude jeho životnost. To lze s jistotou určit až po dlouhodobých testech v poloprovozních podmínkách. V tématu pevnosti je vhodné zaměřit se na podmínky laminace. Dalším zajímavým aspektem je celková ekonomická bilance nákladů na výrobu membrán, ceny primárních surovin, ceny vody přečištěné pouze mechancko-biologickým procesem v porovnání s vodou z MBR a především ekologický dopad.

5 Použité zdroje

- [1] MATTESON, Michael J. a Clyde. ORR. *Filtration : principles and practices*. B.m.: M. Dekker, 1987. ISBN 0824775821.
- [2] AUST, Harald. Air filtration and power generation: Flue gas desulphurisation. *Filtration & Separation* [online]. 2007, **44**(10), 36–37 [vid. 2019-02-15]. ISSN 0015-1882. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0015188207703257>
- [3] BROWN, R. C. (Richard Colin). *Air filtration : an integrated approach to the theory and applications of fibrous filters*. B.m.: Pergamon Press, 1993. ISBN 9780080412740.
- [4] SUTHERLAND, Kenneth S. *Filters and Filtration Handbook* [online]. Fifth Edit. Amsterdam: Elsevier Ltd, Butterworth-Heinemann, 2011. ISBN 0953-7562. Dostupné z: <http://books.google.com/books?id=qwZDG-GsUW8C&pgis=1>
- [5] HRŮZA, Jakub. *Zlepšování filtračních vlastností vlákných materiálů* [online]. Liberec, 2005 [vid. 2019-02-15]. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: [http://files.jakub-hruza.webnode.cz/200000122-ea57fec4bc/Zlepšování filtračních vlastností vlákných materiálů.pdf](http://files.jakub-hruza.webnode.cz/200000122-ea57fec4bc/Zlepšování_filtračních_vlastností_vlákných_materiálů.pdf)
- [6] EN 779:2002 *PARTICULATE air filters for general ventilation - Determination of the filtration performance*. Brussel 2002: European Committee for Standardization
- [7] JENA, Akshaya a Krishna GUPTA. Characterization of Pore Structure of Filtration Media. In: [online]. 2002 [vid. 2019-02-15]. Dostupné z: http://www.academia.edu/8460896/CHARACTERIZATION_OF_PORE_STRUCTURE_OF_FILTRATION_MEDIA
- [8] *Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)* [online]. B.m.: Ministerstvo životního prostředí. [vid. 2019-02-22]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/20F9C15060CAD3AEC1256AE30038D05C/%24file/Z_254_2001.pdf
- [9] DOHÁNYOS, Michal, Nina. STRNADOVÁ a Jan KOLLER. *Čištění odpadních vod. 2.* Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011. ISBN 8070803169.
- [10] BINDZAR, Jan a VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE.

- Základy úpravy a čištění vod* [online]. B.m.: Vydavatelství VŠCHT, 2009 [vid. 2019-02-16]. ISBN 9788070807293. Dostupné
z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-729-3
- [11] Schéma ÚČOV Ostrava. *Zpracování kalů: Multimediální učební texty zaměřené na problematiku zpracování kalů* [online]. [vid. 2018-11-24]. Dostupné
z: <http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/cov.html>
- [12] FRINTOVÁ, Karolína. *ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD* [online]. B.m., 2007 [vid. 2019-03-11]. MASARIKOVA UNIVERZITA V BRNĚ. Dostupné
z: https://is.muni.cz/th/79451/pedf_m/diplomka.pdf
- [13] HLAVÍNEK, Petr. *Aktivační čistírny odpadních vod se separací kalu ponořeným membránovým modulem* [online]. Brno: Vutium, 2012 [vid. 2019-02-15]. ISBN 9788021444362. Dostupné z: <http://www.vutium.vutbr.cz/tituly/pdf/ukazka/978-80-214-4437-9.pdf>
- [14] JUDD, Simon. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water* [online]. 2011 [vid. 2019-03-13]. ISBN 978-0-08-096682-3. Dostupné
z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=SYI2FAAM04kC&oi=fnd&pg=PP1&dq=The+MBR+Book:+Principles+and+Applications+of+Membrane+Bioreactors+in+Water+and+Wastewater+Treatment&ots=HrUdKfkjaS&sig=TxBe1KQ-2NQLrCHWjupTACKnow8&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [15] JIRSÁK, O. a T. A. DAO. Production, Properties and End-Uses of Nanofibres. In: *Nanotechnology in Construction 3* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009 [vid. 2019-03-15], s. 95–99. Dostupné
z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-00980-8_11
- [16] RAMAKRISHNA, Seeram a AND ALL. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. B.m.: World Scientific Publishing, 2005. ISBN 981-256-415-2.
- [17] ROCHE, Remi a Fatma YALCINKAYA. Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibrous Membranes for Point-of-Use Water and Air Cleaning. *ChemistryOpen* [online]. 2019, 8(1), 97–103 [vid. 2019-03-20]. ISSN 21911363. Dostupné
z: [doi:10.1002/open.201800267](https://doi.org/10.1002/open.201800267)
- [18] DUCHÁČEK, Vratislav, ed. *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. B.m.:

Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 8070806176.

- [19] SPECIALCHEM. *Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Plastic: Material Properties & Other Info* [online]. 2019 [vid. 2019-03-20]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic>
- [20] SPECIALCHEM. *PET Plastic (Polyethylene Terephthalate): Uses, Properties & Structure* [online]. [vid. 2019-04-04]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic>
- [21] RUSSELL, Stephen J. *Handbook of nonwovens*. B.m.: Woodhead Publishing, 2007. ISBN 9781845691998.
- [22] SINGHA, Kunal. A Review on Coating & Lamination in Textiles: Processes and Applications. *American Journal of Polymer Science* [online]. 2012, 2(3), 39–49 [vid. 2019-03-21]. ISSN 2163-1344. Dostupné z: doi:10.5923/j.ajps.20120203.04
- [23] HRŮZA, Jakub. *Nabídka komerčního testování filtračních vlastností* [online]. nedatováno [vid. 2019-03-14]. Dostupné z: [https://int.cxi.tul.cz/sites/int.cxi.tul.cz/files/page_files/TUL Nabídka Testování Filtračních Vlastností 2016.pdf](https://int.cxi.tul.cz/sites/int.cxi.tul.cz/files/page_files/TUL%20Nab%C3%ADka%20Testov%C3%A1n%C3%AD%20Filtra%C4%87n%C3%ADch%20Vlastnost%C3%AD%202016.pdf)
- [24] HRŮZA, Jakub, Ganna UNGUR, Petr BÍLEK a Jiří BUŠEK. *Nanovláknenné membrány pro čištění odpadních vod* [online]. nedatováno [vid. 2019-03-14]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2018/prispevky/144.pdf>
- [25] *Turbidimeter TB300 IR* [online]. 2014 [vid. 2019-03-14]. Dostupné z: https://www.lovibond.com/ix_pim_assets/Wasseranalytik/Instruction_Manuals/Truebungsmessgeraete/TB_300_IR/ins_tb300ir_gb_lovi.pdf
- [26] CHALOUPEK, Jiří. *Smáčení vláknenných útvarů* [online]. B.m., 2007 [vid. 2019-03-14]. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <http://www.ft.tul.cz/document/634>
- [27] KRÁSNÝ, Ivo. *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů* [online]. B.m., 2010 [vid. 2019-03-14]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14169/krasny_2010_dp.pdf?sequence=1

6 Seznam zkratek

PAN	polyacrylonitril
PVDF	polyvinylidenfluorid
ČOV	čistička odpadních vod
MBR	membránový bioreaktor
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
BSK	biochemická spotřeba kyslíku
PET	polyethylenetereftalát
PE	polyethylen
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluorethylen
FS	deskové filtry
HF	dutá vlákna
MT	multitubulární
CT	kapilární membrány
FC	skládáné filtrační náplně
SW	spirálové moduly
PA 6	polyamid 6
NT	netkaná textilie
DMF	dimethylformamid
gsm	gram per square meter (gram na metr čtvereční)
°C	stupeň Celsia
nm	nanometr
μm	mikrometr
SD	Standard deviation (směrodatná odchylka)

7 Seznam obrázků

<i>Obr. 1: Filtrační mechanismy povrchové (vpravo) a hloubkové (vlevo) filtrace. Šipky znázorňují proudění média obsahující filtrované částice [2].</i>	12
<i>Obr. 2: Mechanismy zachytu částic v hloubkové filtraci pro vlákno kruhového průřezu kolmo ke směru média. [5]</i>	13
<i>Obr. 3: Uzavřený, slepý a průtočný pór. [7]</i>	16
<i>Obr. 4: Schéma ÚČOV Ostrava. [11]</i>	20
<i>Obr. 5: Hrubobublinná a jemnobublinná aerace v aktivční nádrži. [10]</i>	21
<i>Obr. 6: Příklady osídlení v aktivovaném kalu a) Lezoucí nálevník, b) Vířník, c) Želvuška, d) Přisedlí nálevníci, e) Roztoč, f) Měňavka. [10]</i>	22
<i>Obr. 7: Typy filtrace dle velikosti odseparovaných částic. [10]</i>	24
<i>Obr. 8: Příklady membránových konfigurací: a) FS deskové filtry, b) MT multitubulární, c) HF dutá vlákna [14.]</i>	26
<i>Obr. 9: Schéma směru průtoku membránou kongiguracemi (zleva) FS, CT a MT. [14]</i>	26
<i>Obr. 10: Filtrace a) dead-end a b) cross-flow. [13]</i>	27
<i>Obr. 11: Možné konfigurace MBR v čistírně odpadních vod. [13]</i>	27
<i>Obr. 12: Schéma elektrostatického zvláknování pomocí a) zvláknění z kapiláry a metodou b) Nanospider. [5]</i>	31
<i>Obr. 13: Molekulární struktura polyacrylonitrilu. [16]</i>	33
<i>Obr. 14: Molekulární struktura polyvinylidenfluoridu. [19]</i>	33
<i>Obr. 15: Molekulární struktura polyethyltereftalátu. [20]</i>	34
<i>Obr. 16: Schéma tepelného laminačního procesu. [22]</i>	35
<i>Obr. 17: Schéma principu měření turbidimetru. [25]</i>	38
<i>Obr. 18: Kapka na rovinném pevném povrchu s vyznačením rovnovážných sil povrchového napětí, kde V značí plyn, K kapalinu a P pevnou látku [26].</i>	38
<i>Obr. 19: Hydraulický vyhřívací lis HVL 150.</i>	43
<i>Obr. 20 : SEM snímky a) nanovlákná PAN, b) nanovlákná PVDF, c) 3gsm, PAN, 130 °C, d) 3gsm PAN + 1 gsm PVDF, e) 3gsm PAN + zátěr PVDF</i>	44
<i>Obr. 21: Porožimetr MACROPULOS 55.</i>	45
<i>Obr. 22: Příklad průběhu měření velikosti póru na přístroji MACROPULOS 55.</i>	46
<i>Obr. 23: Přístroj Atlas M01A k měření prodyšnosti.</i>	46
<i>Obr. 24: WTP 15, přístroj k měření pevnosti.</i>	47
<i>Obr. 25: Přístroj simulace filtračního procesu LSD119.</i>	48
<i>Obr. 26: Materiál po testu pevnosti na přístroji WST a) delaminovaný vtorek 2 gsm při 130°C b) vzorek 3 gsm 140°C.</i>	59

8 Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Znečišťující látky a jejich příklady.[9]</i>	17
<i>Tabulka 2: Výchozí nanovlákné vrstvy, jejich plošné hmotnosti a velikosti průměrného a maximálního póru.</i>	41
<i>Tabulka 3: Souhrnné výsledky simulace filtračních vlastností PAN membrán a povrchově upravených membrán PAN+PVDF</i>	56

9 Seznam grafů

<i>Graf 1: Velikost maximálního a průměrného póru výchozích nanovláknenných vrstev. .</i>	<i>41</i>
<i>Graf 2: Příklad průběhu celého testu filtračního procesu na přístroji LSD119.</i>	<i>49</i>
<i>Graf 3: Velikost maximálního a průměrného póru.</i>	<i>53</i>
<i>Graf 4: Průměrné hodnoty prodyšnosti.</i>	<i>54</i>
<i>Graf 5: Průměrné hodnoty úhlu smáčení všech materiálů.</i>	<i>55</i>
<i>Graf 6: Průměr stabilizované intenzity toku s chybovými úsečkami PAN membrán a membrán PAN+PVDF.</i>	<i>57</i>
<i>Graf 7: Výsledné efektivity filtračních membrán při simulačním filtračním procesu na LSD119.</i>	<i>58</i>
<i>Graf 8: Průměrné hodnoty pevnosti filtračních membrán naměřené na zařízení WTP 15.</i>	<i>59</i>
<i>Graf 9: Pevnosti před a po simulaci filtračních vlastností.</i>	<i>60</i>

10 Přílohy

Tabulka A: Prodyšnost měřena na přístroji Atlas M01A.

Materiál	2 g.m ⁻²			3 g.m ⁻²			3 gsm PAN+PVDF nanovlákná	3 gsm PAN+PVDF zátěr
	120[C°]	130[C°]	140[C°]	120[C°]	130[C°]	140[C°]		
	1,83	1,86	1,98	1,71	1,89	0,96	3,64	3,21
	2,91	1,98	2,01	1,67	1,51	1,38	3,60	2,15
	2,58	2,81	2,56	1,32	1,52	1,92	3,68	3,61
	1,96	2,45	1,60	1,28	2,20	1,56	3,81	3,22
	2,25	2,18	1,80	1,51	1,56	1,26	3,37	2,18
	3,86	2,53	3,04	1,47	0,93	1,29	3,81	3,73
průměr	2,57	2,30	2,17	1,49	1,60	1,40	3,65	3,02
směr.odch.	0,68	0,33	0,49	0,16	0,39	0,29	0,15	0,63

Tabulka B: Pevnost měřena na přístroji WTP 15.

Materiál	2 g.m ⁻²			3 g.m ⁻²			PVDF	
	120 °C	130 °C	140 °C	120 °C	130 °C	140 °C	nanovlákná	zátěr
1	168	226	219	214	217	221	217	236
2	160	153	171	237	225	193	162	179
3	230	214	200	188	187	230	239	191
4	204	231	134	218	179	208	157	195
5	231	209	195	197	196	154	191	198
průměr	198,6	206,6	183,8	210,8	200,8	201,2	193,2	199,8
směr.odch.	30,0	27,9	29,2	17,1	17,5	26,7	31,5	19,219

Tabulka C: Pevnost před a po simulaci filtračního procesu na LSD119, měřena na přístroji WTP 15

	Před filtrací [kPa]	SD	Po filtraci [kPa]	SD	t.test (α=0,05)
3gsm, 120 °C, PAN	210,8	17,1	142,8	26,5	0,01
3 gsm, 130 °C, PAN	200,8	17,5	224,3	11,9	0,07
3 gsm, 140 °C, PAN	201,2	26,7	206,3	26,9	0,81
3 gsm PAN+ 1 gsm PVDF	193,2	31,5	176,0	0,0	0,34
3 gsm PAN+PVDF zátěr	199,8	19,2	153,0	23,0	0,26

Tabulka D: Kontaktní úhel smáčení měřený na přístroji KRÜSS DSA30E.

plošná hm. [g.m ⁻²]	2			3			3+1	3+zátěr
vzorek	120 °C	130 °C	140 °C	120 °C	130 °C	140 °C	PAN+PVDF	

1	76,1	91,1	73,5	75,3	79,4	87,3	99,5	83,5
2	72,7	79,1	75,8	81,3	86,5	79,6	117,9	86,1
3	78,4	81,9	79,3	78,8	80	82,2	108,7	85
4	71,8	88,1	74,4	76,5	80,6	75,2	110,6	83,5
5	72,2	76,9	75,2	78	82,5	79,9	112,1	86,5
6	76,1	91,1	73,5	75,3	79,4	85,4	99,2	83,4
7	72,7	79,1	75,8	77,4	82	79,6	116,6	-
8	78,4	81,9	79,3	78,8	81,1	82,9	110,6	-
9	71,8	87,7	74,4	76,5	80,6	75,2	101,6	-
10	72,2	76,9	75,1	75,5	89,3	79,9	112,1	-
Průměr	74,24	83,38	75,63	77,34	82,14	80,72	108,89	84,67
Směrodatná odch.	2,58	5,34	1,99	1,83	3,10	3,70	6,34	1,28

